

Fremdatominduzierte Gitter beim Bor

Herbert Schmidt

1972



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Fremdatominduzierte Gitter beim Bor

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Fakultät für Chemie und Pharmazie

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Herbert Schmidt

aus

Murnau

München 1972



Berichterstatter: 1. Prof. Dr. E. Amberger

2. Prof. Dr. H.P. Boehm

Tag der mündlichen Prüfung: 5. Juli 1972

Meiner unvergessenen Mutter
und meinem lieben Vater
in Dankbarkeit gewidmet

Die vorliegende Arbeit entstand von März 1968 bis Oktober 1971 unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. E. Amberger im Institut für Anorganische Chemie der Universität München.

In großer Dankbarkeit bin ich meinem Doktorvater,

Herrn Prof. Dr. Eberhard Amberger

verbunden, der die Anregungen zu diesen Untersuchungen gab, und ihre Durchführung durch zahlreiche wertvolle Diskussionen und großzügige persönliche Förderungen ermöglichte.

Dem früheren Direktor des Instituts

Herrn Prof. Dr.-Ing.Drs.h.c. Egon Wiberg

dem früheren Geschäftsführenden Vorstand des Instituts

Herrn Prof. Dr. Armin Weiss

sowie dem derzeitigen Geschäftsführenden Vorstand des Instituts

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Beck

danke ich für die großzügige Überlassung von Institutsmitteln.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danke ich für die Gewährung eines Forschungsstipendiums und für die Bereitstellung von Sachmitteln.

Herrn Dr. Ulrich Klement danke ich für die Bereitstellung von Röntgengeräten und Rechenprogrammen.

Herrn Wolfgang Just im Arbeitskreis Dr. Julius J. Nickl danke ich für die Anfertigung von elektronenmikroskopischen Aufnahmen.

Bei Herrn Arno Ochs möchte ich mich für die Anfertigung zahlreicher komplizierter Glasapparaturen bedanken.

Besonderer Dank gilt auch meinen Kollegen im Arbeitskreis, insbesondere Herrn Dr. Wolfgang Dietze, für fruchtbare Diskussionen und wohlwollende Zusammenarbeit.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 <u>Überblick</u>	1
2 <u>Strukturchemische Grundlagen und Diskussion einiger wichtiger Bor- und Boridphasen</u>	3
2.1 Einleitung	3
2.2 Übersicht über die bekannten Bormodifikationen sowie bisher beschriebene binäre Phasen des Bors mit Gallium, Germanium, Stickstoff und Sauerstoff	4
2.2.1 Das Ikosaeder als Baustein dreidimensionaler Borgitter	5
2.2.2 Das α -rhomboedrische Bor	11
2.2.3 Das β -rhomboedrische Bor	13
2.2.4 Das I-tetragonale Bor	18
2.2.5 Das II-tetragonale Bor	24
2.2.6 Das amorphe Bor	25
2.2.7 Das System Bor-Gallium	26
2.2.8 Das System Bor-Germanium	27
2.2.9 Das System Bor-Stickstoff	28
2.2.9.1 Bornitride mit Schichtstrukturen	29
2.2.9.2 Tetraedrische Strukturen des Bornitrids	30
2.2.10 Das System Bor-Sauerstoff	31
3 <u>Aufgabenstellung</u>	33
4 <u>Beschreibung und Interpretation der Ergebnisse</u>	36
4.1 Die Abscheidung von Bornitrid auf Graphit durch Pyrolyse von 2.4.6-Trichlorborazol	36
4.2 Die Abscheidung verschiedener Modifikationen des elementaren Bors durch Pyrolyse von $\text{BCl}_3(\text{BBr}_3)\text{-H}_2$ und $\text{BJ}_3\text{-Ar}$ -Gemischen auf Bornitrid als Substrat	40
4.3 Borabscheidungen in Gegenwart von elementarem Stickstoff	46
4.3.1 Abscheidung bei verschiedenen Molverhältnissen $\text{BX}_3 : \text{N}_2$	46
4.3.2 Abscheidung bei verschiedenen Substrattemperaturen	49
4.3.3 Die Gitterkonstanten der tetragonalen Bornitride $\text{B}_{48}\text{B}_2\text{N}_{1-2}$	57
4.3.4 Die Kristallstruktur der Phase $\text{B}_{48}\text{B}_2\text{N}_{1,81}$	58

	Seite
4.3.5	Der Mechanismus des Stickstoffeinbaus in das Gitter des I-tetragonalen Bors 60
4.4	Borabscheidungen in Gegenwart von elementarem Sauerstoff 64
4.4.1	Pyrolysen von $\text{BCl}_3\text{-H}_2\text{-O}_2$ -Gemischen auf BN als Substrat 64
4.4.2	Pyrolysen von $\text{BJ}_3\text{-O}_2\text{-Ar}$ -Gemischen auf BN als Substrat 67
4.5	Pyrolysen von $\text{BBr}_3\text{-GaCl}_3\text{-H}_2$ -Gemischen auf BN als Substrat 69
4.6	Pyrolysen von $\text{BBr}_3\text{-GeBr}_4\text{-H}_2$ -Gemischen auf BN als Substrat 73
4.7	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse 79
5	<u>Versuchsapparaturen, Versuchsführung und Untersuchungsmethoden</u> . . 89
5.1	Apparaturen zur Darstellung von BN-Überzügen auf Graphit 89
5.2	Apparaturen zur Pyrolyse von BBr_3 oder BCl_3 in Gegenwart von Stickstoff oder Sauerstoff 91
5.3	Apparaturen zur gemeinsamen Pyrolyse von Borhalogeniden mit Halogeniden des Galliums bzw. Germaniums 91
5.4	Apparatur zur Pyrolyse von BJ_3 im strömenden System 93
5.5	Versuchsführung 93
5.6	Untersuchungsmethoden 95
5.6.1	Mikroskopische und elektronenmikroskopische Untersuchungen 95
5.6.2	Dichtebestimmungen 95
5.6.3	Röntgenographische Untersuchungen 96
5.6.4	Analysen 97
6	<u>Die Ausgangssubstanzen</u> 99
6.1	Borhalogenide 99
6.2	Reinstgase 101
6.3	Halogenide des Galliums und Germaniums 101
6.4	Weitere Ausgangsstoffe 101
7	<u>Beschreibung der Versuche</u> 103
7.1	<u>Versuche 1 - 6:</u> Pyrolytische Darstellung von Bornitridüberzügen auf Graphitscheibchen 103
7.2	<u>Versuche 7 - 12:</u> Darstellung reiner Bormodifikationen durch Pyrolyse von $\text{BCl}_3\text{-H}_2$ und $\text{BJ}_3\text{-Ar}$ -Gemischen auf Bornitrid als Substrat 106
7.3	<u>Versuche 13 - 21:</u> Pyrolysen von $\text{BCl}_3\text{-N}_2\text{-H}_2$ -Gemischen bei variablem N_2 -Anteil im Synthesegas auf Bornitrid als Substrat 109

7.4	<u>Versuche 22 - 31:</u> Pyrolysen von $\text{BBr}_3\text{-N}_2\text{-H}_2$ -Gemischen auf Bornitrid als Substrat bei variabler Substrattemperatur	113
7.5	<u>Versuche 32 - 33:</u> Pyrolysen von BJ_3 in Gegenwart von Stickstoff auf Bornitrid als Substrat	119
7.6	<u>Versuche 34 - 38:</u> Pyrolysen von $\text{BCl}_3\text{-O}_2\text{-H}_2$ -Gemischen auf Bornitrid als Substrat bei variablem Molverhältnis $\text{BCl}_3:\text{O}_2$ und variabler Substrattemperatur . . .	120
7.7	<u>Versuche 39 - 45:</u> Pyrolysen von $\text{BJ}_3\text{-O}_2\text{-Ar}$ -Gemischen auf Bornitrid als Substrat bei variablem Molverhältnis $\text{BJ}_3:\text{O}_2$ und variabler Substrattemperatur . . .	123
7.8	<u>Versuche 46 - 53:</u> Pyrolysen von $\text{BBr}_3\text{-GaCl}_3\text{-H}_2$ -Gemischen auf Bornitrid bei verschie- denen Temperaturen und variablen Molverhältnissen $\text{BBr}_3:\text{GaCl}_3$	127
7.9	<u>Versuche 54 - 60:</u> Pyrolysen von $\text{BBr}_3\text{-GeBr}_4\text{-H}_2$ -Gemischen auf Bornitrid bei verschie- denen Temperaturen und variablen Molverhältnissen $\text{BBr}_3:\text{GeBr}_4$	132
8	<u>Anhang</u> Tabellen der φ -Werte aller dargestellten Phasen	137
9	<u>Literaturverzeichnis</u>	145

1 Überblick

a) Bei der Pyrolyse von Borhalogeniden unter sehr reinen Bedingungen im Temperaturbereich von 1000-1400°C entstehen je nach den Versuchsbedingungen vier verschiedene Modifikationen des Bors: das amorphe Bor, das α - und das β -rhomboedrische Bor und das II-tetragonale Bor. Die I-tetragonale Modifikation wird hierbei in keinem Falle gebildet.

b) Bei der Zumischung gasförmigen Stickstoffs zum Pyrolysegemisch wird die I-tetragonale Modifikation des Bors induziert. Dabei wird der Stickstoff in das Borgitter eingebaut. Dieser Einbau von Stickstoffatomen ist temperaturabhängig und erfolgt über N-H-Spezies. Bei Temperaturen von 1150, 1200, 1300 und 1400°C werden die tetragonalen Bornitride $B_{53}N$, $B_{39}N$, $B_{29}N$ und $B_{27,5}N$ gebildet. Die Phase mit dem höchsten Stickstoffgehalt besitzt die kristallchemische Zusammensetzung $(B_{12})_4B_{1.86}B_{0.02}N_{1.87}$. Die erhaltenen Phasen sind nicht als interstitielle Verbindungen anzusehen, da die Stickstoffatome unter Substitution der beiden Einzelboratome des theoretischen "I-tetragonalen Gitters $B_{48}B_2$ " des reinen Bors eingebaut werden und damit wichtige Bindungsfunktionen beim Zusammenhalt des kovalenten, ikosaedrischen Borgitters übernehmen. Die beiden Boratome besetzen nicht mehr die Lagen 2b der Raumgruppe $P4_2/nm$, sondern die Lagen 8i.

c) Die analoge Einführung von Sauerstoffatomen in das Gitter des I-tetragonalen Bors gelingt weder im System $BCl_3-H_2-O_2$ noch im System BJ_3-O_2-Ar . Bei Pyrolysetemperaturen von 1000-1400°C bilden sich bei sehr kleinen O_2 -Anteilen im Synthesegas die Gitter des β -rhomboedrischen Bors und des II-tetragonalen Bors nebeneinander. Bei etwas erhöhtem Sauerstoffangebot wird ausschließlich die β -rhomboedrische Struktur des Bors induziert. Die zusätzliche Abscheidung von B_2O_3 wird durch höhere Pyrolysetemperaturen und durch Erhöhung des Anteils von O_2 im Molverhältnis $BHal_3:O_2$ begünstigt.

d) Pyrolysen in den Systemen $GaCl_3-BBr_3-H_2$ und $GeBr_4-BBr_3-H_2$ führen im kinetischen Bildungsbereich der Modifikationen des elementaren Bors nicht zur Abscheidung von Boriden bzw. zum interstitiellen Einbau dieser Metallatome in Gitterlücken des Bors.

e) Für den Einbau von Fremdatomen in das Gitter des I-tetragonalen Bors werden folgende Beziehungen abgeleitet: Ein nichtmetallisches Element wird eingebaut, wenn seine Elektronegativität ≤ 3 ist und sein Atom (bzw. Ionen-) Radius kleiner oder gleich dem Radius des Boratoms ist. Ein metallisches Element kann nur dann eingebaut werden, wenn sein Ionisierungspotential klein genug ist, um durch Elektronenabgabe eine Radienverringierung auf einen Wert von ca. $0.80 \text{ \AA}$ zu ermöglichen.

f) Bornitridüberzüge auf Graphit sind wegen ihrer chemischen Resistenz als Substrat für die pyrolytische Abscheidung von Bor und Boriden besser geeignet als die bisher verwendeten Tantal- und Wolfram-Unterlagen. Eine Eindiffusion von Kohlenstoff in die aufwachsenden Borabscheidungen kann auch bei hohen Temperaturen bis 1500°C nicht nachgewiesen werden. Die Darstellung der BN-Überzüge erfolgt durch Pyrolyse von 2.4.6-Trichlorborazol im Vakuum.

2 Strukturchemische Grundlagen und Diskussion einiger wichtiger Bor- und Boridphasen

2.1 Einleitung

Bei einer kritischen Durchsicht der Veröffentlichungen über die Darstellung elementaren Bors kommt man zu dem Ergebnis, daß erst etwa seit dem Ende des zweiten Weltkriegs kristallines Bor mit ausreichender Reinheit ($> 99.5\%$) dargestellt werden konnte. Auch in der Strukturchemie des Bors und der borreichen Boride sind erst gegen Ende der Fünfziger Jahre entscheidende Fortschritte erzielt worden und bis heute sind wichtige Probleme ungelöst geblieben. Bei dem derzeitigen ausgereiften Stand der röntgenographischen Strukturanalyse scheint jedoch weniger die Vermessung von Einkristallen als vielmehr deren Darstellung unter extrem sauberen und konstanten, reproduzierbaren Reaktionsbedingungen der "geschwindigkeitsbestimmende Schritt" bei der weiteren Erschließung und Ordnung dieses komplexen Gebietes zu sein. So ist z.B. die endgültige Aufklärung der Zusammenhänge bei den binären Aluminiumboriden und dem ternären Al-B-C-System, soweit wir deren borreiche Phasen mit ikosaedrischen B_{12} -Gruppen betrachten, heute im wesentlichen mehr ein chemisches als ein kristallographisches Problem, da die zur Verfügung stehenden Einkristalle zwar genau vermessen wurden, aber immer noch Unstimmigkeiten über die wahre chemische Zusammensetzung der Präparate bestehen, da die von verschiedenen Autoren angegebenen chemischen Analysenergebnisse recht widersprüchlich sind (1).

Die Tendenz des Bors, mit fast allen Elementen des Periodensystems äußerst stabile Verbindungen zu bilden, ist der Hauptgrund für die Schwierigkeiten bei der Aufklärung der Strukturen der Modifikationen des elementaren Bors und borreicher Boride gewesen. So sind seit der Entdeckung des Bors im Jahr 1808 durch H. Davy (2) in England und J.L. Gay-Lussac und L.J. Thenard (3) in Frankreich etwa 100 Jahre vergangen, bis zum erstenmal (1909) ein einigermaßen reines, mikrokristallines Bor dargestellt werden konnte (4). Bis dahin dürfte die Chemie des elementaren Bors eher eine Chemie der Boride gewesen sein. Ein weiterer komplizierender Faktor liegt in der ausgeprägten Polymorphie des elementaren Bors. So waren bis zum Jahre 1959 nach einer Untersuchung von J.L. Hoard u. A.E. Newkirk (5) vier definierte und mindestens vier weitere weniger gesicherte Bormodifikationen in der Literatur beschrieben worden. Die Angaben über die unteren und oberen Temperaturgrenzen für die - bei Temperaturen bis circa 1500°C -

überwiegend kinetisch kontrollierte Abscheidung einzelner bestimmter Modifikationen und deren thermodynamische Stabilität überschneiden sich erheblich, und die wenigstens angenäherte Angabe eines "Zustandsdiagramms des elementaren Bors" ist bis heute noch nicht möglich.

Die vorliegende Arbeit soll zeigen, inwieweit Fremdatome die Gitter des Bors induzieren bzw. stabilisieren können. Sie leistet damit einen Beitrag zur Entwirrung der zum Teil recht widersprüchlichen Veröffentlichungen auf dem Gebiet des elementaren Bors und der borreichen Boride. Besonders im Hinblick auf das erstmals von A.W. Laubengayer 1943 (6) beschriebene sogenannte I-tetragonale Bor, das im Jahre 1958 von J.L. Hoard (7) strukturell aufgeklärt werden konnte, dürfte diese Arbeit, zusammen mit früheren Ergebnissen aus unserem Arbeitskreis, genügend experimentelles Material erbringen, um diese nun als Borid erkannte Phase aus der Gruppe derjenigen Modifikationen des elementaren Bors auszuschneiden, die bis heute als direkte Produkte der Gasphasenabscheidung diskutiert werden.

Da hierbei zwangsläufig auch intensive Wechselbeziehungen zu anderen Modifikationen des Bors und einigen Boriden hergestellt werden, sei zunächst ein Überblick über elementares Bor und einige wichtige binäre Boride gegeben.

2.2 Übersicht über die bekannten Bormodifikationen, sowie bisher beschriebene binäre Phasen des Bors mit Gallium, Germanium, Stickstoff und Sauerstoff

Das Boratom besitzt im angeregten Zustand die Elektronenkonfiguration $1s^2 2s 2p^2$ mit einem unbesetzten p-Orbital, welches für die starken Akzeptoreigenschaften des Bors verantwortlich ist. Die einfachen sp^2 -hybridisierten Borhalogenide BX_3 können den Elektronenmangel am Boratom durch Ausbildung von π -Bindungsanteilen (Abfluß von Elektronendichte aus den besetzten p-Orbitalen des Halogens in das unbesetzte p_z -Orbital des Bors) teilweise ausgleichen, oder sie erreichen eine völlige elektronische Absättigung durch Aufnahme nucleophiler Teilchen unter Ausbildung der höheren Koordinationszahl 4 (z.B. Übergang zum sp^3 -hybridisierten $BF_4^\ominus$ durch Addition von $F^\ominus$).

Die Bindungsverhältnisse in Borhydriden, Boriden und elementarem Bor können allerdings mit Hilfe der klassischen Bindungstheorien nicht mehr beschrieben werden, da hier die Ausbildung von Dreizentren- und Vielzentrenbindungen dominierend wird.

Für das elementare Bor würde man erwarten, daß es, wie z.B. das Aluminium oder Gallium, seinen Elektronenmangel durch Annahme des metallischen Zustands, d.h. völlige Delokalisierung der Valenzelektronen über ein sogenanntes Valenzband, ausgleichen würde. Das Bor beschreitet aber einen ganz anderen Weg durch die Ausbildung mehrerer polymorpher Formen, die aus komplizierten kovalenten Gerüsten bestehen und durchwegs Halbleiter sind. Diese Bormodifikationen, sowie viele davon abgeleitete Boride, besitzen aber alle gemeinsam ein charakteristisches Strukturelement, das zum Aufbau ihrer dreidimensionalen Gitter benützt wird: ein fast regelmäßiges Ikosaeder aus zwölf Boratomen. Obwohl diese stabile Einheit in allen Strukturen ihre Identität bewahrt, spielt doch auch jedes einzelne dieser zwölf Boratome eine wichtige Rolle beim Einbau der Ikosaeder in ein dreidimensionales Gitter.

2.2.1 Das Ikosaeder als Baustein dreidimensionaler Borgitter

Das Ikosaeder ist einer der 5 platonischen Körper; an jedem der 12 Eckpunkte treffen sich 5 Kanten und 5 Flächen; die insgesamt 30 Kanten beschreiben 20 regelmäßige Dreiecke. Als hochsymmetrisches Strukturelement ist das Ikosaeder allerdings mit wesentlich mehr Symmetrie ausgestattet, als in einer dreidimensionalen kristallographischen Anordnung verwendet werden kann (15 zweizählige, 10 dreizählige, 6 fünfzählige Achsen; 15 Spiegelebenen; ein Inversionszentrum). Verzichtet man auf alle überflüssige Symmetrie, so resultiert die nichtkristallographische Punktgruppe 120. Diese kann mit der kristallographischen Punktgruppe höchster Symmetrie $m\bar{3}m$ verglichen werden, welche die Symmetrie des Würfels und des Oktaeders beschreibt. Abbildung 1a zeigt ein Ikosaeder in Richtung der 3zähligen Achse gesehen. Zur Festlegung der Richtung rhomboedrischer Achsen bei den später zu diskutierenden dreidimensionalen Strukturen ist es zweckmäßig, die Boratome eines Ikosaeders in zwei Gruppen zu unterteilen (Abb. 1b). Die rhomboedrischen Atome r und deren zentrosymmetrische Partner $\bar{r}$ ergeben ein Vektortriplett von 3 gleichlangen Vektoren, die entlang den 5zähligen Achsen gerichtet sind. Die sechs restlichen sogenannten äquatorialen Atome e und $\bar{e}$ bilden einen gezackten Gürtel um den Äquator des Ikosaeders in Form eines flachen trigonalen Antiprismas.

Die Verwendung fünfzähliger Rotationssymmetrie in einem dreidimensionalen periodischen Gerüst ist nur unter Verzerrung des Ikosaeders möglich. Obwohl bei allen zu diskutierenden ikosaedrischen Borgerüsten auch starke interikosaedrische Bindungen ausgebildet werden, sind die Verzerrungen aber doch klein genug, um die Strukturen

in der Gestalt regelmäßiger Ikosaeder vernünftig zu beschreiben. Eine Folge dieser Situation, daß die lokalen 5zähligen Symmetriegruppen im wesentlichen beibehalten werden, ist eine nicht besonders dichte Packung der Ikosaeder zueinander. Die resultierenden, relativ komplexen Strukturen stellen daher ziemlich offene Gerüste dar, die stark zur Aufnahme von Fremdatomen in die - in regelmäßigen Abständen angeordneten - Gitterhohlräume tendieren. Außerdem sind diese Strukturen besonders empfänglich für die Aufnahme zusätzlicher Boratome, die durch den Einbau in geeignete Positionen die Spannungen herabsetzen können, die dem Gerüst durch die Verknüpfung 5zähliger Symmetriegruppen aufgezwungen sind. Die Packung im einzelnen Ikosaeder selbst ist allerdings sehr dicht und etwa um 15% effektiver als eine entsprechende hexagonal oder kubisch dichteste Anordnung.

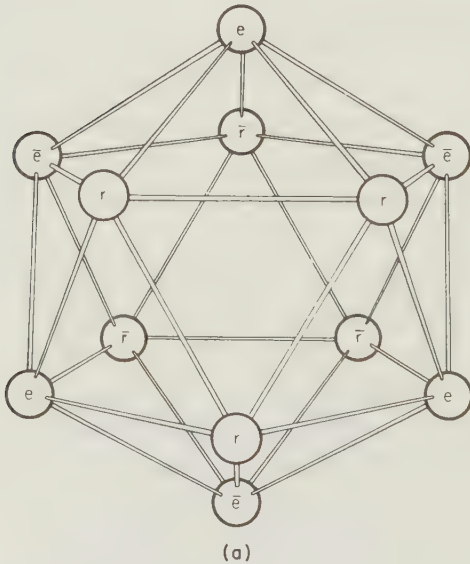


Abb. 1a Ikosaeder, in Richtung der 3zähligen Achse gesehen

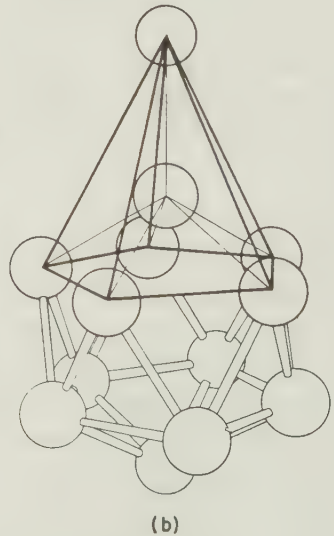


Abb. 1b Das bevorzugte Koordinationspolyeder für ein ikosaedrisch gebundenes Boratom

Innerhalb eines B_{12} -Ikosaeders bildet jedes Boratom 5 Bindungen aus, die symmetrisch um eine 5zählige Achse angeordnet sind. In einer dreidimensionalen Anordnung aber bildet jedes Boratom in charakteristischer Weise eine zusätzliche, externe Bindung aus, die auf ein Boratom eines benachbarten Ikosaeders oder auf ein im Gerüst eingebautes Einzelatom gerichtet ist. Diese 6. Bindung ist entlang der 5zähligen Achse senkrecht nach außen gerichtet und führt zur Ausbildung einer pentagonalen Pyramide von sechs Boratomen als Koordinationspolyeder für jedes ikosaedrische Boratom (Abb. 1b).

Nach einem Postulat von J.L. Hoard u. R.E. Hughes (8) nimmt die Stabilität ikosaedrischer Borgerüste zu, je mehr ikosaedrische Boratome diese stereochemisch bevorzugte Anordnung erreichen. Tatsächlich liegen die Verhältnisse so, daß in jeder ikosaedrischen Struktur mindestens 50% der Boratome diese günstige Stereochemie ausbilden können. Die übrigen interikosaedrischen Bindungen weichen mehr oder weniger von der bevorzugten Anordnung ab und führen damit zu einer stereochemischen Destabilisierung des Gerüsts.

V.I. Matkovich und Mitarbeiter (9) beschreiten allerdings einen völlig anderen Weg bei der systematischen Beschreibung ikosaedrischer Borgerüste. Sie entwickelten ein Konzept, nach welchem sämtliche, ikosaedrische Gruppen enthaltende Gitter, aus dichtest gepackten Schichten idealisierter kugelförmiger Bopolyeder aufgebaut sind, wobei durch verschiedene Stapelung der Schichten sechs verschiedene Grundtypen entstehen. Abb. 2 zeigt diese verschiedenen Packungsmodelle, die durch Stapelung dichtest gepackter Kugelschichten abgeleitet werden können. Die Polyeder können Koordinationszahlen von 8, 10 und 12 annehmen, je nachdem, ob eine primitive, eine dicht gepackte oder eine dichtest gepackte Anordnung vorliegt. Eine Koordinationszahl von 8 wird erreicht, indem man die dichtest gepackten Schichten so übereinander stapelt, daß jede Einheit nur einen unmittelbaren Nachbarn in den angrenzenden Schichten besitzt (Abb. 2a hexagonal primitive Anordnung HP). Bei einer Koordinationszahl 10 hat jede Einheit zwei nächste Nachbarn in jeder der angrenzenden Schichten. Für diesen Fall kann man drei Modelle ableiten: 1. eine tetragonale dichte Packung TCP, die aus zwei verschiedenen Schichten besteht (Abb. 2d), 2. eine dichte hexagonale Packung CPH aus drei verschiedenen Schichten (Abb. 2e) und 3. eine orthorhombische dichte Packung OCP aus vier verschiedenen Schichten (Abb. 2f). Die maximale Koordination von 12 wird dann erreicht, wenn jede kugelförmige Einheit drei nächste Nachbarn in jeder angrenzenden Schicht besitzt. Hierbei resultieren die beiden wohlbekannten Fälle der hexagonal dichtesten Packung HCP und der kubisch dichtesten Packung CCP (Abb. 2b,c).

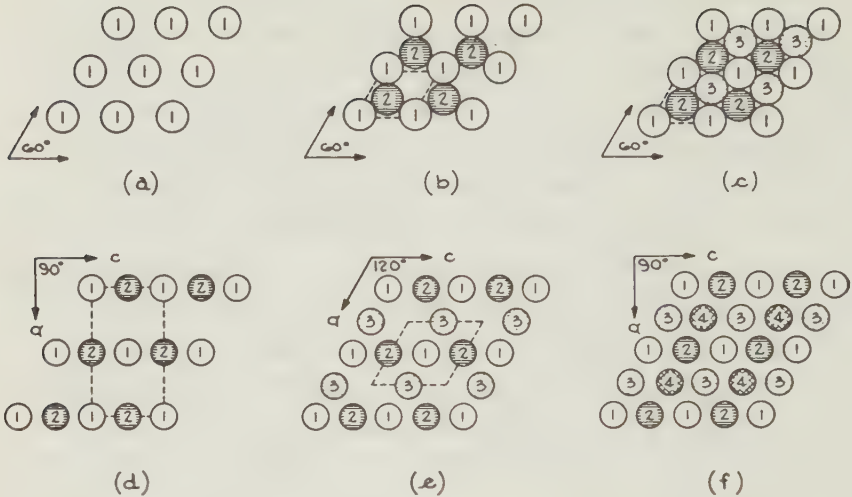


Abb. 2 Packungsmodelle, die durch verschiedene Stapelung dichtest gepackter Kugelschichten abgeleitet werden können

- Dichtest gepackte, 2dimensionale Schicht; in weiteren Kugelschichten liegen die Kugeln genau über denen der ersten Schicht. Es resultiert KZ = 8 (MATKOVICH-Symbol: hexagonal primitive arrangement = HP)
- Dichtest gepackte, 2dimensionale Schicht; die folgende Schicht liegt über Lücke; Schichtfolge ABAB. . . Es resultiert KZ = 12 (MATKOVICH-Symbol: hexagonal closest packing arrangement = HCP)
- Dichtest gepackte 2-dimensionale Schicht; die folgenden Schichten liegen über Lücke; Schichtfolge ABCABC. . . Es resultiert KZ = 12 (MATKOVICH-Symbol: cubic closest packing arrangement = CCP)
- Dichtest gepackte, 2dimensionale Schicht; die folgende Schicht ist ihr gegenüber in der c-Achse um $c/2$ verschoben; Schichtfolge ABAB. . . Es resultiert KZ = 10 (MATKOVICH-Symbol: tetragonal close packing arrangement = TCP)
- Dichtest gepackte, 2dimensionale Schicht; die folgenden, zweiten Schichten sind ihr gegenüber in der c-Achse bzw. a-Achse verschoben; Schichtfolge ABCABC. . . . Es resultiert KZ = 10 (MATKOVICH-Symbol: close packed hexagonal arrangement = CPH [nicht zu verwechseln mit einer dichtesten Packung])
- wie Abb. 2e, jedoch 4. Schicht nicht identisch mit 1. Schicht. Es resultiert ebenfalls KZ = 10 (MATKOVICH-Symbol: orthorhombic close packing arrangement = OCP).

Auch höherkondensierte Einheiten als B_{12} -Ikosaeder wie z.B. die B_{84} -Gruppen des β -rhomboedrischen Bors (s. Abb. 4) oder die B_{156} -Gruppen des YB_{70} (111), die ebenfalls Ikosaedersymmetrie besitzen und fast kugelförmige Gestalt haben, können als Packungseinheiten im Sinne des Matkovich'schen Konzepts Verwendung finden. Allerdings muß man beachten, daß alle diese Polyeder einschließlich des Ikosaeders keine ideale Kugelform besitzen. Daher sind die beobachteten Anordnungen in der Regel etwas verzerrt, was oft zu einer Änderung der Symmetrie in der Elementarzelle führt. Von den oben angegebenen Grundtypen (Abb. 2a-f) kann daher eine Vielzahl von Modellen abgeleitet werden. Bei der Charakterisierung solcher Modelle gibt man immer das zugrunde liegende Hauptmodell in großen Buchstaben an (z.B. CCP = kubisch dichteste Packung). Vor diesem Symbol steht ein Faktor, der angibt, wieviele Elementarzellen-Volumina des Grundmodells im Elementarzellvolumen der tatsächlich vorhandenen Zelle enthalten sind. Nach dem Symbol für das Grundmodell folgt ein kleiner Buchstabe als Abkürzung für die experimentell beobachtete Zellsymmetrie (z.B. r,t,o = rhomboedrisch, tetragonal, orthorhombisch). Beim Vorliegen von B_{84} -Einheiten anstelle von B_{12} -Ikosaedern wird noch ein "v" eingeschoben (z.B. $2HCP_{v0}$ = hexagonal dichteste Packung von B_{84} -Einheiten mit einer orthorhombischen Elementarzelle, die das doppelte Volumen einer normalen HCP-Zelle besitzt).

Die B_{12} -Gruppen sind mit einem Durchmesser von $5.1 \text{ \AA}$ beträchtlich größer als Einzelatome, so daß die im Grundgerüst vorhandenen interstitiellen Lücken nicht nur mit Einzelatomen, sondern auch mit ganzen Atomgruppen besetzt werden können. Dabei können die in diesen Lücken vorhandenen Atome bzw. Atomgruppen eine wesentliche Rolle bei der Befriedigung der sterischen und elektronischen Bedürfnisse der ikosaedrischen Einheiten spielen. Da Anzahl und Größe interstitieller Lücken in dicht gepackten Strukturen gut definiert sind, wäre es ohne Schwierigkeiten möglich, die stöchiometrische Zusammensetzung von B_{12} -Boriden durch vollständige Besetzung der interstitiellen Lücken theoretisch abzuleiten. Unglücklicherweise besitzen aber Derivate von B_{12} -Boriden im allgemeinen beträchtliche Phasenbreiten, welche auf eine unvollkommene Besetzung der Lücken, Substitutionerscheinungen innerhalb der Ikosaeder und auf die Existenz verschiedenartiger interstitieller Lücken in ein und derselben Elementarzelle zurückzuführen sind.

Immerhin hat aber das "Packungskonzept" von Matkovich eine bemerkenswerte Ordnung unter den sehr komplexen höheren Boriden zustande gebracht und auch seine Erfolge bei

der Strukturaufklärung neuer Phasen sind unbestritten. So wurde z.B. bei der Strukturaufklärung des MgAlB_{14} (10) nach einer Analyse der Elementarzellkonstanten und der Punktgruppe ein passendes Packungsmuster entworfen und die Lage der interstitiellen Atome anschließend durch Subtraktion der Ikosaederelektronendichten von der Gesamtelektronendichte in einer Fourierdifferenzrechnung ermittelt.

J. Economy und V.I. Matkovich (11) geben 5 isotypische Reihen von B_{12} -Boriden an, welche auch die Modifikationen elementaren Bors als Grundkörper enthalten ($1/4\text{CCPr}$, 2TCP , $1/4\text{CCPv}$, 2HCP , 4HPo). Dabei lassen sich strukturell noch nicht geklärte Verbindungen durch Analogiebetrachtungen leicht einordnen.

J.L. Hoard und R.E. Hughes (8) weisen darauf hin, daß die von V.I. Matkovich verwendete Terminologie irreführend ist und letzten Endes dazu führt, daß typische Halbleiter wie intermetallische Systeme behandelt werden. Nach einer Definition von G. Hägg (12) dürften nämlich beim Einbau von interstitiellen Atomen in die Hohlräume eines Wirtsgitters dessen Gitterkonstanten nicht verändert werden. Bei den zu diskutierenden Boridstrukturen sind aber die "interstitiellen Atome" mindestens genauso groß wie die Boratome des Wirtsgitters, da die "Zwischengitterplätze" hier nicht durch Atomlagen, sondern durch Ikosaederlagen verursacht werden. Die von einer isotypischen Reihe abgeleiteten Boride weisen daher zum Teil beträchtliche Unterschiede in den Elementarzelldimensionen auf. Die Verwendung der Bezeichnung "interstitielle Atome" ist daher in diesem Falle nicht korrekt. Dies ändert aber nichts an der Tatsache, daß das sog. "Packungsmodell" von V.I. Matkovich bei der Diskussion von Boriden sehr nützlich ist (siehe Strukturaufklärung von MgAlB_{14}), obwohl es wenig über die Natur und die Stabilität interikosaedrischer Bindungen aussagen kann.

Eine theoretische Behandlung der elektronischen Struktur des isolierten Ikosaeders wurde von Longuet-Higgins und Roberts (13) durchgeführt. Die Autoren entwarfen ein Modell, nach welchem ein Ikosaeder 38 Valenzelektronen benötigt. 26 von diesen sind über das gesamte Ikosaeder delokalisiert, während die restlichen 12 Elektronen für die zwölf nach außen gerichteten Bindungen benötigt werden. Da 12 Boratome nur 36 Elektronen zur Verfügung stellen können, entsteht theoretisch ein Defizit von zwei Elektronen. Dieses Modell bewährte sich gut bei der Anwendung auf Moleküle wie z.B. das $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ -Ion, dessen Existenz korrekt vorausgesagt wurde. Bei der Beschreibung dreidimensionaler ikosaedrischer Borgitter durch W.N. Lipscomb und D. Britton (29) konnten aber keine so eindrucksvollen Erfolge mehr erzielt werden, da offensichtlich

einige zu weitgehende Vereinfachungen gemacht wurden. So wurde die im Kristall notwendigerweise reduzierte Punktgruppensymmetrie des Ikosaeders, die zu einer Aufspaltung der Energieniveaus führt, nicht beachtet. Außerdem wurde ignoriert, daß im dreidimensionalen Verband eine weitergehende Delokalisierung der Elektronen wahrscheinlich ist, die zur Änderung der elektronischen Bedürfnisse eines einzelnen Ikosaeders führen sollte.

2.2.2 Das α -rhomboedrische Bor

Die erstmalige Darstellung dieser Modifikation gelang L.V. McCarty und Mitarbeitern (14) im Jahre 1958 bei der Zersetzung von Bortriodid an Tantaldrähten im Temperaturbereich von 800–1000°C. W.L. Robb und L.C. Landauer (15) gelangten ein Jahr später bei der Pyrolyse von Borhydriden ebenfalls zu Kristallen von α -rhomboedrischem Bor. Die Strukturaufklärung dieser strukturell einfachen Modifikation wurde von B.F. Decker und J.S. Kasper (16) durchgeführt. Dabei konnte eine enge Verwandtschaft zur bereits bekannten Borcarbidstruktur festgestellt werden. Wie bei diesem liegen in jedem Ikosaeder die rhomboedrischen Atome r direkt auf den rhomboedrischen Achsen und sind an die entsprechenden Atome $\bar{r}$ gegenüberliegender Ikosaeder gebunden. Während aber nun im Borcarbid der im Zentrum der Zelle entlang der 3zähligen Achse entstehende Hohlraum mit einer C_3 bzw. CBC-Kette besetzt wird, welche die seitliche Querverknüpfung der Ikosaeder bewerkstelligt und gleichzeitig auch für alle e- und $\bar{e}$ -Atome die bevorzugte Koordinationsgeometrie verwirklicht, sind die Querverbindungen im α -rhomboedrischen Bor ganz anderer Natur. Durch die Abwesenheit der C_3 -Kette muß die Struktur komprimiert werden; der rhomboedrische Winkel verkleinert sich um ca. 7° und die benachbarten Ikosaeder kommen sich genügend nahe, um direkte interikosaedrische Bindungen zuzulassen. Wie aus Abb. 3 ersichtlich ist, liegt jedes e- bzw. $\bar{e}$ -Atom in einem gleichseitigen Dreieck der Kantenlänge $2.03 \text{ \AA}$, was gleichbedeutend mit der Betätigung von Dreizentrenbindungen ist. Da diese langen B-B-Bindungen schwächer sind als die 6 rhomboedrisch gerichteten Bindungen, resultiert ein beachtlicher Stabilitätsverlust für das α -rhomboedrische Bor. Folglich sind nur 50% der interikosaedrischen Boratome im α -rhomboedrischen Bor in der stereochemisch günstigen Orientierung, während im Borcarbid durch die Einschiebung von C_3 -Ketten die Bindungserfordernisse für alle B-Atome zufriedenstellend gelöst sind.

Vom Standpunkt der dichtesten Kugelpackung aus ist das α -rhomboedrische Bor als Basisstruktur für die isotypische Reihe $1/4\text{CCPr}$ anzusehen. Die Struktur wird dann äußerst einfach durch eine kubisch dichteste Packung von Ikosaedern mit rhomboedrischer Elementarzelle beschrieben, wobei die Elementarzelle durch ein einzelnes Ikosaeder repräsentiert wird. Die Derivate dieser Reihe besitzen die allgemeine Zusammensetzung $(\text{B}_{12-a}\text{L}_a)\text{X}_2\text{Y}$, wobei X,Y interstitielle Atome darstellen, die längs der 3zähligen Achse eingebaut werden können; gleichzeitig ist Substitution innerhalb des Ikosaeders durch Atome der Sorte L möglich.

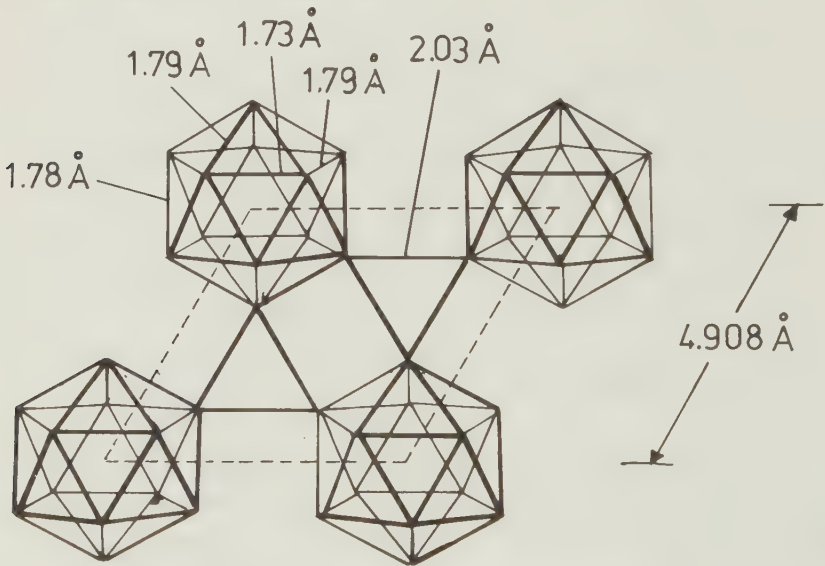


Abb. 3 Anordnung der Ikosaeder im α -rhomboedrischen Bor auf der rhomboedrischen (111)-Ebene

Bei Temperaturen über 1200°C beginnt die irreversible Umwandlung des α -rhomboedrischen Bors in das komplizierte Gitter des β -rhomboedrischen Bors, das bis zum Schmelzpunkt thermodynamisch stabil ist. Über die Phasenumwandlung α -rh.Bor $\rightarrow$ β -rh. Bor sind sehr unterschiedliche experimentelle Beobachtungen veröffentlicht worden. Bei der Gasphasenabscheidung von Bor erhielten K.E. Bean und W.E. Medcalf (17) ausschließlich β -rh. Bor bei Temperaturen über 1200°C und β -rh. Bor als Substrat, während α -rh. Bor das alleinige Produkt bei Temperaturen um 1000°C war. Nach D.R. Stern und L. Lynds (18) liegt die unterste Temperatur für eine Abscheidung von β -rh. Bor bei 1000°C . B.F. Decker und J.S. Kasper (16) geben als oberste Tempera-

turgrenze für die Abscheidung von α -rh. Bor einen Wert von 1100°C an, während F.H. Horn (19) einen Wert von 1200°C fand. Diese Ergebnisse deuten an, daß die Bildung des α -rh. Bors bei Temperaturen unter ca. 1000°C kinetisch begünstigt ist, während das β -rh. Bor offensichtlich erst bei Temperaturen über 1000°C abgeschieden werden kann. Dies wäre im Hinblick auf die sehr unterschiedliche Kristallstruktur ohne weiteres verständlich, da bei niedrigeren Temperaturen eine spontane Keimbildung für das einfach gebaute α -rh. Bor kinetisch wesentlich mehr begünstigt sein sollte als für das sehr komplex aufgebaute β -rh. Bor. Eine Weiterführung dieser Struktur- und Bindungsüberlegungen führte J.L. Hoard zu der Hypothese, daß das β -rh. Bor überhaupt die einzige bei allen Temperaturen stabile Modifikation sei. Gegen diese Auffassung sprechen aber neuere Ergebnisse von F. Wald (20), welcher das Verhalten von α -rh. Borkristallen in solchen Metallschmelzen untersuchte, die gegenüber Bor als inert bekannt sind (Cu, Ag, Au, Pt, Pd). Dabei waren die roten Kristalle dieser Modifikation selbst nach 60tägigem Tempern bei Temperaturen bis 1000°C völlig stabil geblieben, vielmehr konnte sogar noch bei manchen Kristallen ein Wachstum festgestellt werden. Der Autor ist daher geneigt, für die α -rh. Modifikation zumindest in diesem Temperaturbereich thermodynamische Stabilität zu fordern. Ein endgültiger Beweis dafür, daß α -rh. Bor keine monotrope Form ist, wäre allerdings erst dann erbracht, wenn es gelänge, in Metallschmelzen eingebrachte Kristalle von α -rh. Bor auf Kosten von β -rh. Bor wachsen zu lassen. Kürzliche experimentelle Ergebnisse von R. Naslau (21) scheinen dagegen eher die Hoardsche Hypothese zu stützen. Die Autoren reduzierten Bortribromid mit Wasserstoff bei niedrigen Temperaturen, wobei sie wegen der ungünstigen Lage des Zersetzungsgleichgewichts ein Kreislaufverfahren anwandten. Bei 600°C erhielten sie ausschließlich α -rh. Bor, bei Temperaturen über 800°C aber wurden bereits Mischphasen von α -rh. und β -rh. Bor abgeschieden, wobei der Anteil von β -rh. Bor in den Abscheidungen mit der Temperatur und der Reaktionszeit stieg. Damit wurde β -rh. Bor bei einer um 400°C tieferen Temperatur dargestellt als dem Umwandlungspunkt $\alpha \rightarrow \beta$ entspricht.

2.2.3 Das β -rhomboedrische Bor

Diese Modifikation wurde im Jahre 1957 von D.E. Sands und J.L. Hoard (22) entdeckt. Die Strukturaufklärung gelang R.E. Hughes und Mitarbeitern (23) im Jahre 1963. Für ihr Strukturmodell erreichten die Autoren allerdings nur einen R-Faktor von 15%.

Dieser Wert konnte kürzlich von D. Geist (24) auf 7.4% verbessert werden, wobei die Atomlagen durch Auswertung der Intensitäten 188 unabhängiger Reflexe mittels eines "least squares"-Verfahrens korrigiert wurden.

Da die Kantenlänge der rhomboedrischen Elementarzelle des β -rhomboedrischen Bors ziemlich genau doppelt so groß ist wie die des α -rhomboedrischen Bors und auch der Winkel α einen recht ähnlichen Wert besitzt ($a_\alpha = 5.057 \text{ \AA}$, $a_\beta = 10.145 \text{ \AA}$; $\alpha_\alpha = 58^\circ 4'$, $\alpha_\beta = 65^\circ 17'$), konnte man von vorneherein vermuten, daß gewisse Ähnlichkeiten zwischen beiden Strukturen bestehen. Tatsächlich konnte auch von diesem Gesichtspunkt aus die Struktur erarbeitet werden.

Das hervorragendste Strukturelement ist ein an allen Ecken beschnittenes Ikosaeder der Kantenlänge 1. Dieser Körper entsteht, wenn man einem Ikosaeder der Kantenlänge 3 alle Ecken so weit abschneidet, bis alle Kanten auf $1/3$ ihrer ursprünglichen Länge verkürzt sind. Im Inneren dieser B_{60} -Einheit kann ein Ikosaeder der Kantenlänge 1 aufgenommen werden, welches über 12 zusätzliche Atome mit den pentagonalen Flächen der großen Einheit verbunden ist. Die entstehende B_{84} -Einheit besitzt volle Ikosaedersymmetrie und kann auch in der Weise beschrieben werden, daß 12 Halbikosaeder entlang den 5zähligen Achsen mit dem Zentralikosaeder verbunden sind. Dabei werden diese "interikosaedrischen" Bindungen um ca. 10% verkürzt. Abb. 4 zeigt die B_{84} -Einheit des β -rhomboedrischen Bors, wobei man gut das zentrale Ikosaeder und die Halbikosaeder an der Oberfläche der nahezu kugelförmigen Einheit erkennt.

Im dreidimensionalen Gerüst des β -rhomboedrischen Bors besetzen diese B_{84} -Einheiten Eckpunkte der Elementarzelle, wobei die Zellachsen jeweils mit 5zähligen Achsen zusammenfallen. Die Bindung zweier B_{84} -Gruppen auf der Zellkante erfolgt durch die Nebeneinanderstellung zweier Halbikosaeder benachbarter B_{84} -Gruppen, wobei auf der Kantenmitte ein neues Ikosaeder entsteht. Die Querverknüpfung dieses Grundgerüsts über die 3zählige rhomboedrische Zellachse hinweg ist besonders kompliziert. Von drei benachbarten B_{84} -Einheiten zeigt je eine 5zählige Achse eines Halbikosaeders auf die 3zählige rhomboedrische Achse. Vervollständigt man jedes dieser drei Halbikosaeder formell durch Aufsetzen einer pentagonalen Pyramide, so entstehen drei sich überlappende Ikosaeder, die sich in einem Einzelatom auf der 3-zähligen Achse treffen. Dieses Einzelatom hat dann 9 Nachbarn an den Ecken eines Polyeders der Symmetrie $3m$, welches durch Wegnahme von 3 Boratomen aus einem Ikosaeder entsteht.

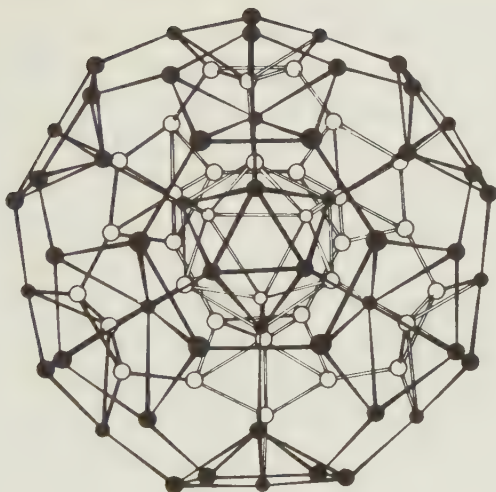


Abb. 4 Die B_{84} -Einheit des β -rhomboedrischen Bors
in Richtung der 3zähligen Achse gesehen

Alle 9 Atome dieses Polyeders sind achtfach koordiniert, 6 von ihnen gehören zwei Ikosaedern gemeinsam an. Diese Anordnung entspricht einem Gesamtbetrag von 20 Boratomen pro Elementarzelle und einem zusätzlichen 6fach koordiniertem Atom, welches im Symmetriezentrum sitzt. Dieses letztere Atom ist oktaedrisch koordiniert und besetzt eine analoge Position, wie sie dem zentralen C-Atom der C_3 -Kette im Borcarbid entspricht.

Für die Elementarzelle des β -rhomboedrischen Bors mit insgesamt 105 B-Atomen ergibt sich eine theoretische Dichte von $2,30 \text{ g/cm}^3$. Der experimentelle Wert liegt aber bei $2,35 \text{ g/cm}^3$ entsprechend 108 Boratomen pro Elementarzelle (23). Dieser Sachverhalt zwingt zu der Erkenntnis, daß das von R.E. Hughes vorgeschlagene Strukturmodell noch einiger Korrekturen bedarf. Zwanglos ließe sich die Differenz in den Dichtewerten durch den Einbau von Fremdatomen in Gitterhohlräume erklären, da im Gerüst des β -rhomboedrischen Bors genügend Lücken existieren, die für die Aufnahme von Fremdatomen geeignet wären. R.E. Hughes verwendete aber zur Strukturbestimmung Kristalle mit einer Reinheit von über 99,5%, bei welchen er keine nennenswerten Elektronendichten in solchen Lücken des Gitters finden konnte, die für einen Einbau

von Fremdatomen in Frage kommen würden. Bei den röntgenographisch vermessenen Kristallen wurde der Gehalt an Verunreinigungen wie folgt angegeben: pro 525 Boratome wurde nur 1 Fremdatom gefunden u.z. im Verhältnis $\text{Mg}:\text{Al}:\text{Si}:\text{Fe}:\text{Mn} = 10:3:1:1:1$ (23). Selbst wenn alle diese Fremdatome ausschließlich das Elementarzellenzentrum besetzen würden, wären nur $1/5$ dieser Positionen besetzt, was noch zu keiner merklichen Verfälschung der Strukturdaten beitragen würde.

Trotzdem also die Unstimmigkeiten zwischen theoretischer und experimenteller Dichte und damit gewisse Mängel an dem Strukturmodell nicht mit dem Einbau von Fremdatomen interpretiert werden können, ist die Diskussion über den Einbau von Verunreinigungen gerade beim β -rhomboedrischen Bor von großer Bedeutung, da dessen Kapazität, was die Zahl der Gitterlücken betrifft, die des α -rhomboedrischen Bors beträchtlich übertrifft. Das dreidimensionale Gerüst ist mit Lücken verschiedener Größe durchsetzt, die mit Fremdatomen oder Ionen besetzt werden können. Relativ kleine Löcher befinden sich z.B. in den B_{84} -Einheiten, und ziemlich geräumige Lücken liegen auf der 3zähligen Achse neben dem Einzelboratom. Dabei könnte man für den Grenzfall, daß man einen bestimmten Satz gleichgroßer Lücken mit Metallatomen einer einzigen Sorte vollständig besetzt, zu praktisch stöchiometrischen Boriden gelangen. Der experimentelle Aufwand für eine eindeutige Identifizierung derartiger Boride wäre allerdings beachtlich.

Ein erster Schritt in dieser Richtung gelang R. Mattes, L. Marosi und H. Neidhard (110) bei der Darstellung eines Borids der Zusammensetzung $\text{Cu}_2\text{Al}_{2,7}\text{B}_{104}$, welches das Grundgitter des β -rhomboedrischen Bors besitzt. Diese Phase kann nicht als stöchiometrisches Borid bezeichnet werden, sondern muß als feste Lösung von Cu in β -rhomboedrischem Bor aufgefaßt werden. Immerhin liegt aber eine sorgfältige Strukturuntersuchung vor, die genaue Auskunft über die Lage der Fremdatome gibt. Die Elektronendichteprojektion zeigte über die bekannten Einzelheiten des β -rhomboedrischen Gitters hinaus zwei weitere Maxima. Das erste (A) liegt auf der 3zähligen Achse innerhalb der B_{84} -Einheit in der Lage 2c der Raumgruppe $R\bar{3}m$, während sich das zweite Maximum (D) in der Nähe des auf der dreizähligen Achse bei $z = 1/2$ liegenden Einzelboratoms in der Lage 16h befindet. Die zusätzlichen Elektronendichtemaxima liegen also in den beiden größten Lücken des β -rhomboedrischen Bors und die Autoren vermuten, daß die 2c-Lage durch Kupfer und die 16h-Lage durch Cu und Al besetzt ist. Bei der Verfeinerung dieses Strukturmodells nach least-squares Methoden konnte der R-Faktor bis auf 0,10

reduziert werden. Aufgrund der Strukturverfeinerung nehmen die Autoren an, daß sich die analytisch gefundenen Cu-Atome auf die zweizählige Lage A mit 0.8-1.0 Atomen und auf die 6zählige Lage D mit 1-1.2 Atomen verteilen. Lage D ist außerdem noch von 0.8-1.2 Al-Atomen besetzt, so daß die Gesamtelektronenzahl in D 1.5 Cu-Atomen entspricht. Der restliche Al-Gehalt von 1.5-2 Atomen ist wahrscheinlich auf Borplätze verteilt. Hier kommen vor allem die 8fach koordinierten Boratome sowie eine Substitution des 9fach koordinierten Boratoms durch Al^{3+} -Ionen in Frage. Die 9fach koordinierte Borlage besitzt auch tatsächlich die höchste Elektronendichte aller Borlagen. Alle diese Borlagen gehören zu der kondensierten B_{10} -Untereinheit der β -rhomboedrischen Struktur. Durch die Einlagerung von Fremdatomen wird das Gitter geringfügig aufgeweitet, so daß das Elementarzellvolumen um knapp 2% zunimmt. Man kann abschätzen, daß das Gitter in den beiden Lückentypen höchstens 5 Fremdatome aufnehmen kann. Unter diesem Aspekt scheint die Existenz des in letzter Zeit in Frage gestellten CuB_{22} (52) durchaus wieder plausibel zu sein.

Matkovich (25) beschreibt das β -rhomboedrische Bor als dichteste Kugelpackung von B_{84} -Einheiten mit kondensierten B_{10} -Einheiten bzw. Einzelboratomen B in den Hohlräumen. Es leitet sich vom Packungsmodell $1/4\text{CCPvr}$ ab, dabei resultiert die kristallchemische Formulierung $\text{B}_{84}(\text{B}_{10})_2\text{B}$. Derivate des β -rhomboedrischen Bors besitzen die allgemeine Strukturformel $\text{B}_{84}(\text{B}_{10-a}\text{L}_a)_2\text{X}$ (11), wobei angedeutet wird, daß sowohl das zentrale oktaedrisch koordinierte Einzelboratom durch ein Fremdatom der Sorte X als auch die B-Atome der kondensierten B_{10} -Untereinheiten durch a Fremdatome der Sorte L substituiert werden können. Man muß aber damit rechnen, daß eine Substitution nicht ohne den gleichzeitigen Einbau weiterer Fremdatome in "interstitielle" Lücken erfolgen wird.

Viele Autoren benützen das Zonenschmelzverfahren für die Reinigung von β -rhomboedrischem Bor. F.H. Horn (26) berichtet allerdings, daß die Verteilungskoeffizienten bzw. Trennungskoeffizienten für Ti, Cu, Si und einige andere Verunreinigungen fast gleich 1 sind, so daß eine Abtrennung dieser Elemente durch Zonenschmelzen praktisch unmöglich ist. Trotzdem wird heute β -rhomboedrisches Bor mit einer Gesamtverreinigung von nur wenigen ppm für Halbleiterzwecke in der Technik produziert.

β -rhomboedrisches Bor ist die einzige Modifikation des elementaren Bors, die bei Temperaturen über 1500°C stabil ist. (Man verwechsle das nicht mit den ebenfalls stabilen "borreichen Boriden", z.B. I-tetragonales $\text{B}_{48}\text{B}_2\text{N}_{1-2}$.) Nach theoretischen

Überlegungen von J.L. Hoard (8) ist die Ursache dieser thermodynamischen Stabilität darin zu sehen, daß in der Struktur des β -rhomboedrischen Bors mindestens 80% aller Boratome die stereochemisch günstige Orientierung einnehmen können, während bei den anderen Bormodifikationen mehr Boratome eine stereochemisch ungünstige Lage einnehmen müssen. Über die Bildung des β -rhomboedrischen Gitters bei tieferen Temperaturen wurde bereits im Abschnitt 1.2.2 diskutiert.

2.2.4 Das I-tetragonale Bor

Einkristalle des I-tetragonalen Bors, das in der englisch-sprachigen Literatur auch als α -tetragonales Bor bezeichnet wird, wurden erstmals 1943 von A.W. Laubengayer (6) beschrieben. Die Abscheidung erfolgte durch Reduktion von Bortribromid mit Wasserstoff an Tantaldrähten bei Temperaturen von 1200-1400°C, wobei schwarzglänzende Bor-kristalle auf eine dünne Schicht von Tantalborid in radialer Richtung aufgewachsen waren. Das Material zeigte die Eigenschaften eines Halbleiters und besaß eine mit Borcarbid vergleichbare Härte. Erste Strukturuntersuchungen von J.L. Hoard (27) zeigten bereits, daß im Kristallgitter Ikosaeder vorhanden waren, die vollständige Strukturaufklärung gelang demselben Autor aber erst im Jahre 1958 (7). Demnach besitzt das I-tetragonale Bor 50 Boratome in einer primitiven tetragonalen Elementarzelle mit den Kanten $a = 8.75 \text{ \AA}$ und $c = 5.06 \text{ \AA}$ und der Raumgruppe $P4_2/nm$. 48 Boratome bilden vier nahezu regelmäßig ausgebildete Ikosaeder, deren Zentren in Punkten der Symmetrie $2/m$ liegen, wobei die 5zähligen Achsen (fast) parallel zur tetragonalen Richtung sind. Jedes Ikosaeder betätigt im dreidimensionalen Gerüst 12 externe Bindungen. 10 von diesen sind direkte interikosaedrische Bindungen, während 2 auf Einzelboratome gerichtet sind. Jedes dieser Einzelboratome bildet 4 Bindungen zu 4 verschiedenen Ikosaedern aus, die an den Ecken eines abgeflachten Bisphenoids liegen. Das Einzelboratom liegt dabei genau im Schnittpunkt der vier 5zähligen Achsen, die durch die Richtung Ikosaedermitte $\rightarrow$ Ikosaederecke der entsprechenden Boratome bestimmt werden. Diese Einzelboratome werden beim Aufbau der Elementarzelle offensichtlich dazu benötigt, um die Spannungen herabzusetzen, die beim Einbau von Ikosaedern in dreidimensionale Gerüste grundsätzlich entstehen. Von den 12 externen Bindungen eines Ikosaeders sind nur 8 radial nach außen gerichtet, während 4 Bindungen ca. 20° von dieser Richtung abweichen. Abb. 5 zeigt die Elementarzelle des I-tetragonalen Bors in Richtung der c-Achse gesehen. Dabei erkennt man gut die Abweichung bestimmter

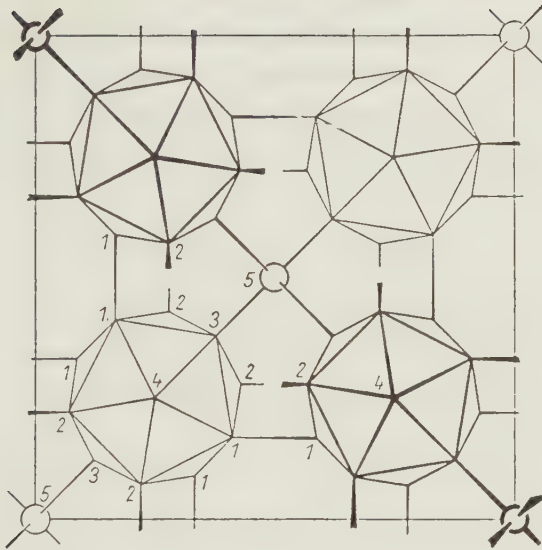


Abb. 5 Die Gitterstruktur des I-tetragonalen Bors, in Richtung der c-Achse gesehen
(Die in dieser Arbeit mehrfach benützte Aufstellung nach J.L. Hoard ist um $c/2$ in der Zeichenebenen-Normalen verschoben. 0,0,0 in dieser Zeichnung entspricht beispielsweise $0,0,\frac{1}{2}$)

Bindungen von der idealen Richtung. Insgesamt besitzen nur 32 von den 50 Atomen der Elementarzelle (das sind 64%) die stereochemisch stabile Anordnung. Entsprechend dem Hoardschen Postulat (8) müßte demnach das I-tetragonale Gitter thermodynamisch stabiler als das des α -rhomboedrischen Bors sein, aber weniger stabil als das des β -rhomboedrischen Bors.

Die Bor-Bor-Abstände im I-tetragonalen Bor sind sehr unterschiedlich. So sind die intraikosaedrischen Bindungen mit einer durchschnittlichen Länge von $1.805 \text{ \AA}$ (1.785 bis $1.846 \text{ \AA}$) länger als die interikosaedrischen Bindungen mit durchschnittlich $1.68 \text{ \AA}$ (1.601 bis $1.858 \text{ \AA}$), ein Trend, der auch beim β -rhomboedrischen Bor zu beobachten ist. Vier der intraikosaedrischen Bindungen sind mit $1.86 \text{ \AA}$ besonders lang, offensichtlich, um die beträchtlichen Winkelspannungen etwas zu vermindern. Sehr kurz sind dagegen die von den Einzelboratomen ausgehenden Bindungen mit einer Länge von nur $1.60 \text{ \AA}$. Pauling (28) berechnete die Bindungsordnung im I-tetragonalen Bor mit 0.75 für interikosaedrische und 0.49 für intraikosaedrische Bindungen. Nach einem theoreti-

schen Modell, das H.C. Longuet-Higgins (13) für ikosaedrische Borstrukturen entwickelt hat, weist die Struktur des I-tetragonalen Bors einen Elektronenmangel von 10 Elektronen/Elementarzelle auf. Dieses Elektronendefizit kann zwar durch die Annahme von Vielzentrenbindungen zwischen den Einzelboratomen und den Ikosaedern reduziert werden, aber ohne zusätzlichen Einbau interstitieller Atome kann die Elektronenbilanz nicht vollständig ausgeglichen werden (29).

Die Struktur des I-tetragonalen Bors kann auch etwas vereinfacht als tetragonal dichte Packung nahezu kugelförmiger Ikosaeder betrachtet werden (Symbol 2TCP im Sinne des Matkovichschen Konzepts). Eine derartige Anordnung besitzt pro Elementarzelle 8 Löcher, welche in 3 verschiedene Gruppen aufgeteilt werden können: zwei Löcher in den Lagen $0,0,\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$ (in der von Hoard gewählten Aufstellung der Elementarzelle, welche gegenüber der in Abb. 5 gezeigten Aufstellung um $c/2$ verschoben ist), werden von den beiden Einzelboratomen besetzt; zwei weitere Lücken befinden sich in den Positionen $0,0,0$ und $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$; schließlich existieren noch vier Lücken in den Lagen $\frac{1}{2},0,0$; $0,\frac{1}{2},0$; $\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$; $0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$. Die beiden Löcher in den Lagen $0,0,0$ und $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ sind besonders groß, sie liegen genau zwischen Paaren vierfach koordinierter Boratome. Die von J.L. Hoard untersuchten Kristalle zeigten aber einen ziemlichen Fehlordnungsgrad, welcher eine genaue Bestimmung der Lückenbesetzung verhinderte. Es wurde jedoch eine partielle Besetzung durch Bor und andere Verunreinigungen bewiesen (7).

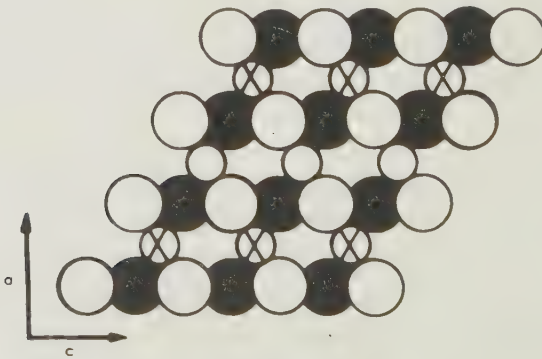


Abb. 6 Packungsmodell des I-tetragonalen Bors, projiziert auf die Fläche (010);
(● = B₁₂-Ikosaeder bei $y = 1/2$; ○ = B₁₂-Ikosaeder bei $y = 0$; ⊗ = B bei $y = 1/4$;
○ = B bei $y = 1/2$)

Abb. 6 zeigt, wie im I-tetragonalen Bor quasi-hexagonale Schichten von Ikosaederkugeln gepackt sind. Dabei erkennt man deutlich große Lücken zwischen den Einzelboratomen; diese Lücken entsprechen den Lagen $0,0,0$ und $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ in der von J.L. Hoard angegebenen Aufstellung der Elementarzelle.

Derivate des I-tetragonalen Bors können durch die allgemeine kristallchemische Formulierung $(B_{12})_4X_2Y_2Z_4$ charakterisiert werden, wobei die drei Gruppen verschieden großer Lücken, die durch die dreidimensionale Packung von Ikosaedern entstehen, mit Fremdatomen der Sorten X,Y,Z besetzt werden können. Bei der vollständigen Auffüllung einer oder mehrerer Lückentypen entstehen dabei als Grenzfall Boride mit stöchiometrischer Zusammensetzung, während bei unvollständiger Besetzung nichtstöchiometrische Boride mit einer gewissen Phasenbreite resultieren. Die bisher beschriebenen Derivate des I-tetragonalen Gerüsts lassen sich ohne Schwierigkeit in diese Systematik einordnen.

Die von J.L. Hoard (7) untersuchten Kristalle des I-tetragonalen Bors wiesen stark unterschiedliche Gitterparameter auf; so wurden für die Zellkante a Werte von 8.74 bis 8.77 Å und für die Zellkante c Werte von 5.03 bis 5.09 Å gefunden. Der Autor führte dies auf ausgeprägte und unterschiedliche Fehlordnungen zurück und diskutierte bereits damals einen partiellen Einbau von Fremdatomen in die Gitterlücken. Wegen der schlechten Reproduzierbarkeit des I-tetragonalen Gitters schlugen J.L. Hoard und A.E. Newkirk (5) in einer Abhandlung über die Polymorphie beim Bor einen "nichtstöchiometrischen Boridmechanismus" für die Bildung des I-tetragonalen Bors auf Tantal-Oberflächen vor. Danach bilden sich auf der Oberfläche des Tantalsubstrats durch den Einbau von Tantalatomen in die beiden großen Lücken $0,0,0$ und $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ der Elementarzelle einige Lagen der Zusammensetzung TaB_{25} mit der Struktur des I-tetragonalen Bors aus. Ist nun die Geschwindigkeit der Borabscheidung aus der Gasphase und damit die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle größer als die radiale Nachdiffusion von Ta-Atomen aus dem Substrat, so wird das abgeschiedene Bor an Ta verarmen, bis schließlich das reine Gitter des I-tetragonalen Bors abgeschieden wird. Damit wäre praktisch die reine Bormodifikation epitaktisch auf dem primär gebildeten TaB_{25} aufgewachsen. Dieses hypothetische TaB_{25} konnte aber bis heute noch nicht dargestellt werden, obwohl ähnliche Boride mit dem Grundgerüst des I-tetragonalen Bors leicht zugänglich sind.

So gelang B.F. Decker und J.S. Kasper (30) die Darstellung eines Borids NiB_{25} mit der Struktur des I-tetragonalen Bors durch Hochdrucksynthese aus den Elementen bei

1600°C und einem Druck von 80 000 atm. Die gefundene Dichte von 2.60 g/cm³ entspricht etwas weniger als zwei Nickelatomen pro Elementarzelle. Die a-Achse ist mit $8.986 \pm 0.006 \text{ \AA}$ gegenüber dem Grundgerüst deutlich gedehnt, während die c-Achse mit $5.078 \pm 0.003 \text{ \AA}$ praktisch unverändert ist. Auch die Raumgruppe $P4_2/nm$ entspricht der des I-tetragonalen Grundgerüsts.

Einen interessanten Einblick in die Natur des I-tetragonalen Bors vermitteln Berichte von H.J. Becher (31, 32). Der Autor synthetisierte ein Berylliumborid der Zusammensetzung BeB_{12} mit der Struktur des I-tetragonalen Bors durch eine Festkörperreaktion von gepulvertem α -rhomboedrischem Bor mit feinverteiltem Beryllium. Man vermutet, daß die Berylliumatome nicht die Positionen der beiden Einzelboratome in der Elementarzelle des I-tetragonalen Bors besetzen, da die Abstände von diesen Punkten zu den benachbarten Boratomen klein sind; vielmehr dürften die vier Be-Atome die geräumigeren Lücken in den Positionen $\frac{1}{2}, 0, 0$; $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$; $0, \frac{1}{2}, 0$; $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ besetzen. Allerdings müßte man dann 4-Zentren-Bindungen für die Verknüpfung von je 4 Ikosaedern in den Lagen $0, 0, \frac{1}{2}$ und $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ annehmen. Beim Erhitzen von BeB_{12} mit Bortrichlorid unter Druck bei Temperaturen von 300–360°C wird in einer topochemischen Reaktion glatt das I-tetragonale Bor $(\text{B}_{12})_4\text{B}_2$ gebildet. Das dabei entstehende BeCl_2 kann durch Sublimation im Hochvakuum bei 850°C abgetrennt werden. Das Bortrichlorid reagiert nur an der Oberfläche der BeB_{12} -Kristalle; von dort diffundieren die Boratome in das Innere des Kristalls unter Ausstoßung der Berylliumatome. Ein teilweiser Ersatz der Be-Atome im BeB_{12} -Gitter durch Si-Atome gelang durch eine ähnliche Reaktion mit SiCl_4 . Das dabei gebildete $(\text{Be}, \text{Si})\text{B}_{12}$ (33) kann durch Kristallisation aus Aluminiumschmelzen einkristallin erhalten werden. Versucht man, unsubstituiertes BeB_{12} aus Aluminium umzukristallisieren, so erhält man BeB_6 zusammen mit dem isostrukturellen $\alpha\text{-AlB}_{12}$. Offensichtlich scheint also der Ersatz von Be durch Si eine Stabilisierung des I-tetragonalen Gitters zu bewirken. Von H.J. Becher und H. Neidhard (34) konnte auch mit Aluminiumatomen ein teilweiser Ersatz der Berylliumatome im BeB_{12} durchgeführt werden, dabei wurde eine Phase der Zusammensetzung $\text{Al}_{0.6}\text{Be}_{0.4}\text{B}_{12}$ mit einer Dichte von 2.51 g/cm³ und den Gitterparametern $a = 8.82 \text{ \AA}$ und $c = 5.08 \text{ \AA}$ erhalten. Diese Phase, die idealisiert als $\text{AlBe}(\text{B}_{12})_2$ angesehen werden kann, konnte jedoch nur in Anwesenheit von geringen Mengen Silicium und Kohlenstoff in der Schmelze erhalten werden, so daß eine partielle Besetzung weiterer Gitterlücken durch diese Fremdatome nicht ausgeschlossen ist.

Der Einfluß geringer Kohlenstoff-Dotierungen bei der pyrolytischen Abscheidung von Bormodifikationen wurde in unserem Arbeitskreis von K. Ploog und E. Amberger (35), sowie von M. Druminski (36) untersucht. Dabei gelang die Isolierung und Charakterisierung von drei bis dahin unbekannten Borcarbiden $B_{48}C_3$, $B_{48}B_2C$ und $B_{48}B_2C_2$, die alle von dem Grundgerüst des I-tetragonalen Bors abgeleitet werden können. Offensichtlich scheint der Einbau des bevorzugt tetraedrisch koordinierten Kohlenstoffs in die tetraedrischen Lücken des I-tetragonalen Gerüsts eine besondere Stabilisierung zu bewirken.

M. Picon und Mitarbeiter (37) reduzierten Bortrichlorid mit geschmolzenem Zink bei Temperaturen von 600-700°C und erhielten Borkristalle, die ein dem I-tetragonalen Bor analoges Debye-Scherrer-Diagramm ergaben. Die Dichte wurde zu 2.60-2.75 g/cm³ angegeben. Eine spektroskopische Analyse ergab einen Zinkgehalt von circa 20 Gewichtsprozent, was einer idealisierten Zusammensetzung $B_{50}Zn_2$ entspricht. Beim Erhitzen im Vakuum zerfiel das Borid unter Zinkabgabe in α -rhomboedrisches Bor. Die Autoren erhielten weder I-tetragonales Bor noch α -rhomboedrisches Bor bei Reaktionstemperaturen über 750°C; in diesen Fällen bildete sich ausschließlich amorphes Material. H. Ito (38) untersuchte ebenfalls die Reduktion von Bortrichlorid mit Zink und fand, daß das abgeschiedene Bor mit viel Zink und wenig Silicium kontaminiert war. Bei erhöhter Temperatur konnte zwar das Zink, nicht aber das Silicium abgetrennt werden. Es wurde angenommen, daß das BCl_3 mit dem Quarz des Reaktionsgefäßes zu $SiCl_4$ abreagieren kann, welches anschließend von geschmolzenem Zink zu freiem Silicium reduziert werden kann.

Besondere Beachtung verdienen mehrere Veröffentlichungen von T. Niemyski und Mitarbeitern, die sich mit dem Einfluß gasförmigen Stickstoffs auf die Kristallisation von Bormodifikationen aus der Gasphase befassen (39, 40, 41). Bei der Zugabe kleiner Mengen von Sauerstoff bzw. Stickstoff bei der Reduktion von Bortrichlorid mit Wasserstoff waren manchmal große, gutentwickelte Kristalle beobachtet worden, daraufhin war der Einfluß von Stickstoff im Detail untersucht worden. Dabei wurde festgestellt, daß durch die Zugabe von Stickstoff eine bemerkenswerte Förderung des Kristallwachstums erreicht wurde, wobei das Maximum bei ca. 1400°C lag. Bei der Zumischung von Argon anstelle von Stickstoff wurden nur mikrokristalline Abscheidungen erhalten. Diese Beobachtungen wurden mit Oberflächenphänomenen erklärt, wobei über eine Einstellung des Haber-Bosch-Gleichgewichts durch Chemisorption des Stickstoffs an der Oberfläche eine Beeinflussung der Keimbildung diskutiert wurde. Bei den Pyrolysen wurde aus-

schließlich I-tetragonales Bor gebildet, welches parallel zu (001) gewachsen war. An Verunreinigungen wurden $10^{-4}\%$ Si und $10^{-5}\%$ Mg gefunden, der Stickstoffgehalt wurde nicht untersucht. Spätere massenspektrometrische Untersuchungen (40) zeigten, daß in den Abscheidungsprodukten größere Mengen Wasserstoff und Stickstoff absorbiert waren. Das ESR-Spektrum zeigte ein temperaturabhängiges Signal, welches aber nicht eindeutig dem Stickstoff oder dem Wasserstoff zugeordnet werden konnte. Ein ähnliches Signal wurde beim β -rhomboedrischen Bor beobachtet; dieses verschwand, wenn das Material ca. 30 min bei 1000°C im Vakuum erhitzt wurde. Leider wurde nicht untersucht, ob das ESR-Signal, das beim I-tetragonalen Bor u.a. dem Stickstoff zugeschrieben worden war, durch Tempern im Vakuum beseitigt werden kann.

2.2.5 Das II-tetragonale Bor

Das II-tetragonale Bor wurde erstmals von C.P. Talley und Mitarbeitern (42, 43) in mikrokristalliner Form bei der Reduktion von Bortribromid mit Wasserstoff an Wolfram- und Rheniumdrähten bei Temperaturen um 1270°C erhalten. Es handelte sich dabei um schwarzglänzende Kristalle, wobei dünne Schichten im durchscheinenden Licht rot erschienen. Nach den Angaben der Autoren ist diese Modifikation bis ca. 1400°C stabil, allerdings kristallisiert aus einer Schmelze von II-tetragonalem Bor das thermodynamisch stabilere β -rhomboedrische Bor aus. Die Indizierung der Debye-Scherrer-Diagramme ergab eine tetragonale Elementarzelle mit $a = 10,12 \text{ \AA}$ und $c = 14,14 \text{ \AA}$. Aus der gemessenen Dichte von $2,364 \text{ g/cm}^3$ resultieren 190,6 Boratome pro Elementarzelle (192 Boratome würden 16 Ikosaedern entsprechen).

W. Dietze (44) und M. Druminski (36) erhielten bei ihren Arbeiten bei sehr speziellen Bedingungen gelegentlich II-tetragonales Bor als Nebenprodukt. Bis zum Jahre 1970 war aber in der Literatur keine weitere Veröffentlichung über diese Modifikation erschienen, was J.L. Hoard (8) zu der Annahme verleitete, auch für die Bildung des II-tetragonalen Bors einen "nichtstöchiometrischen Boridmechanismus" in Erwägung zu ziehen, wobei diese Modifikation als "Grenzfall eines nichtstöchiometrischen Borids" anzusprechen wäre. Neuere Untersuchungen von K. Ploog (45), der zum erstenmal Einkristalle dieser Modifikation erhalten konnte, zeigen aber eindeutig, daß das II-tetragonale Bor als reine Modifikation des elementaren Bors aufzufassen ist. Allerdings führten die in Zusammenarbeit mit G. Will vorgenommenen Versuche zur Strukturaufklärung bis jetzt noch nicht zum Erfolg. Gerade die Strukturbestimmung des II-tetra-

gonalen Bors aber würde wohl die Aufklärung zweier weiterer, verwandter Strukturen wesentlich beschleunigen. So sind nämlich das Berylliumborid BeB_6 und das $\alpha\text{-AlB}_{12}$ als Derivate des II-tetragonalen Bors anzusprechen. Beide besitzen identische Gitterparameter ($a = 10.16 \text{ \AA}$; $c = 14.28 \text{ \AA}$), die nur unwesentlich von den Werten für das II-tetragonale Gitter abweichen.

2.2.6 Das amorphe Bor

Das amorphe Bor, das im weitesten Sinne als weitere polymorphe Form des Bors anzusehen ist, wurde erst im Jahre 1958 von C.P. Talley (46) ausführlich studiert, obwohl es schon seit längerer Zeit bekannt gewesen war. Brauchbare Abscheidungen wurden bei der Reduktion von Bortribromid mit Wasserstoff auf ThO_2 -haltigen Wolframdrähten im Temperaturbereich von $800\text{--}1200^\circ\text{C}$ erhalten, wobei durch die Aufrechterhaltung hoher Gasströmungsgeschwindigkeiten eine beträchtliche Borabscheidungsrate erreicht wurde. Bei Temperaturen über 1200°C konnte eine Kristallisation des Bors nicht mehr unterdrückt werden.

Das amorphe Bor zeigt interessante physikalische Eigenschaften, es besitzt eine Dichte von 2.354 g/cm^3 , ist sehr hart, und verhält sich wie ein typischer Halbleiter; bei höheren Temperaturen kann es in andere Bormodifikationen umgewandelt werden. So konnte z.B. von J.S. Gillespie (47) durch Erhitzen in inerter Atmosphäre im UHV eine Umwandlung in β -rhomboedrisches Bor durchgeführt werden. Der Autor verfolgte den Umwandlungsprozeß röntgenographisch, wobei ein schrittweiser Übergang von den zwei diffusen Banden des amorphen Bors bis zum Debye-Scherrer-Diagramm des β -rhomboedrischen Bors zu erkennen war; er vermutet daher, daß das massive amorphe Bor eine äußerst mikrokristalline Abscheidung des β -rhomboedrischen Bors ist.

In neuerer Zeit wurden einige weitere Strukturuntersuchungen an amorphem Bor durchgeführt, dabei zeigte sich, daß das amorphe Bor durchaus nicht aus völlig ungeordnet gepackten Ikosaedern besteht, sondern daß doch gewisse Gesetzmäßigkeiten zu erkennen sind. So stellte H.A. Lipsitt (48) bei röntgenographischen und elektronenmikroskopischen Untersuchungen an amorphen Borabscheidungen fest, daß das sogenannte "amorphe Bor" praktisch als Schichtenstruktur mit extrem ausgeprägter Stapelfehlordnung anzusehen ist. P.L. Lindquist (49) erzeugte amorphes Bor bei Temperaturen von $870^\circ\text{--}1260^\circ\text{C}$ auf Wolfram-Substraten. Er bestimmte den Durchmesser der Kristallite zu durchschnittlich $30 \text{ \AA}$, wobei die Elementarzelle eine Struktur aufwies, die zwischen der des

α -rhomboedrischen Bors und der des I-tetragonalen Bors liegt. Es hat also den Anschein, als ob in Abhängigkeit von den Darstellungsbedingungen im amorphen Bor bereits gewisse Nahordnungen ausgebildet werden, die für eine bestimmte Bormodifikation charakteristisch sind.

2.2.7 Das System Bor-Gallium

Über das binäre System Bor-Gallium sind nur wenige Untersuchungen veröffentlicht worden. A. Chretien und P. Laveant (50) berichten über ein Galliumborid GaB_{12} , welches bei der Festkörperreaktion der fein gepulverten Elemente bei 1300°C in evakuierten Quarzampullen erhalten wurde. Das Debye-Scherrer-Diagramm konnte tetragonal indiziert werden mit den Gitterparametern $a = 12.93 \text{ \AA}$ und $c = 4.84 \text{ \AA}$. Die Dichte der neuen Phase betrug 4.237 g/cm^3 , was 10 Formeleinheiten GaB_{12} pro Elementarzelle entspricht. P. Laveant (51) berichtete einige Jahre später über weitere präparative Methoden zur Synthese des GaB_{12} . Demnach bildet sich das Borid aus den Elementen bei Temperaturen um 1300°C im Al_2O_3 -Schiffchen in einer Argon-Atmosphäre. Weiterhin soll das Borid bei der Reduktion von Galliumoxid mit Bor als Nebenprodukt entstehen. Versuche zur analogen Darstellung von Boriden des Indiums und Thalliums blieben ohne Erfolg.

F. Wald (52) dagegen bezweifelt die Existenz eines Galliumborids. Der Autor untersuchte die binären Systeme des Bors mit Cu, Ag, Ga, Au, Ge, Pb und Sn röntgenographisch, elektronenmikroskopisch und mit den Methoden der thermischen Analyse. Dabei konnte in keinem Fall die Bildung eines stabilen Borids nachgewiesen werden, vielmehr sprechen die experimentellen Daten dafür, daß einige in der Literatur beschriebene Boride, darunter auch das GaB_{12} , nicht existent sind. Bis auf das System Bor-Kupfer zeigen alle untersuchten Systeme breite "Mischungslücken" im flüssigen Zustand.

Diese Beobachtungen stehen in guter Übereinstimmung mit einer Theorie von G.V. Samsonov (53), nach welcher höhere Boride nur von solchen Metallen gebildet werden, welche niedrige 1. und 2. Ionisationspotentiale haben. Dies wäre nach theoretischen Überlegungen von H.C. Longuett-Higgins (13) und W.N. Lipscomb (29) durchaus plausibel, da der in dreidimensionalen Borgerüsten stets vorhandene Elektronenmangel durch die Aufnahme von Metallelektronen ausgeglichen werden kann. Demnach wäre die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines stabilen Borids umso geringer, je

fester die Valenzelektronen des Metalls gebunden sind. In Übereinstimmung mit ihrer Theorie fanden die Autoren (54) kein Metallborid in den Systemen B-Ga und B-Ge.

2.2.8 Das System Bor-Germanium

Im Gegensatz zu den leichteren Elementen der 4. Hauptgruppe konnten bis heute keine stabilen Boride des Germaniums gefunden werden. G.V. Samsonov (54) konnte weder bei der direkten Einwirkung von flüssigem Germanium auf festes Bor noch bei der Reduktion von GeO_2 mit Borcarbid die Bildung eines Borids beobachten. F. Wald (52) fand, daß die beiden Elemente im flüssigen Zustand über einen weiten Bereich nicht mischbar sind; die Gitterparameter des Germaniums sowie des β -rhomboedrischen Bors waren unverändert geblieben. Nach einer Regel von F.H. Hildebrand (55), welche auf Betrachtungen über den "inneren Druck" beruht, bilden binäre Systeme dann Nichtmischbarkeitsbereiche aus, wenn die Beziehung

$$\frac{V_1 + V_2}{2} (\delta_1 - \delta_2)^2 < 2 RT$$

erfüllt ist. (V_1, V_2 sind die Atomvolumina der Legierungspartner; δ_1, δ_2 sind die sog. "Lösungsparameter", die für fast alle Elemente berechnet wurden (55)). Die Anwendung dieser Regel auf Metall-Bor-Systeme ergab eine qualitative Übereinstimmung mit den Experimenten. Es war aber unmöglich festzustellen, ob ein direkter Zusammenhang zwischen dem Umfang des Nichtmischbarkeitsbereiches und der jeweiligen Abweichung des Systems vom Wert $2 RT$ besteht.

In jüngster Zeit wurde von R.L. Bidwell (56) eine genaue Untersuchung des binären Systems B-Ge vorgenommen. Abb. 7 zeigt das vom Autor angegebene, wahrscheinliche Zustandsdiagramm für dieses System. Daraus erkennt man, daß Germanium kein Borid bilden kann. Vielmehr kann das System als monotektisches-eutektisches System klassifiziert werden, in welchem eine borreiche Flüssigkeit eine monotektische Zersetzung in festes Bor und eine Germanium-reiche Flüssigkeit erfährt. Die Löslichkeit von Ge in festem Bor und von Bor in flüssigem Ge ist begrenzt, aber bei der monotektischen Temperatur durchaus beachtlich.

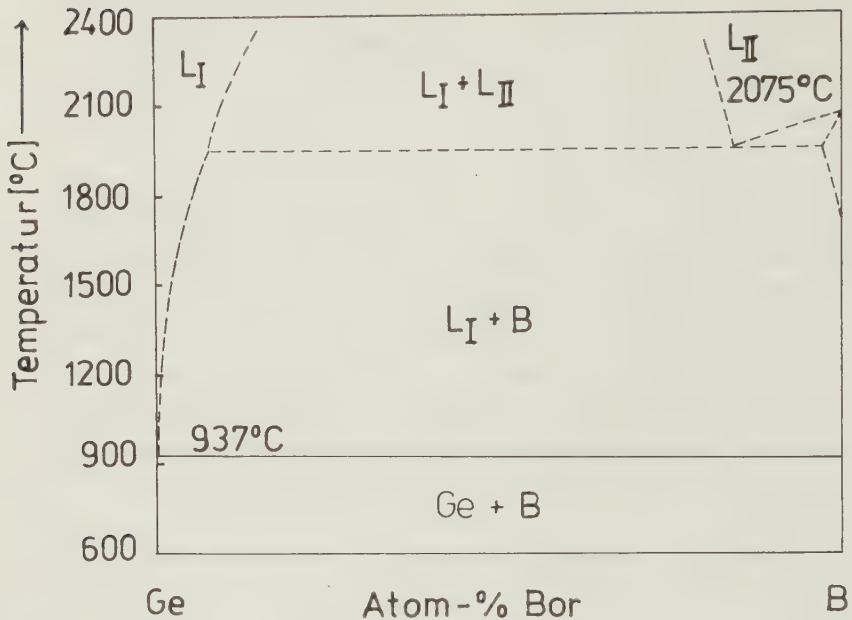


Abb. 7 Das Zustandsdiagramm für das System Bor-Germanium

2.2.9 Das System Bor-Stickstoff

Im binären System Bor-Stickstoff sind bis heute nur vier polymorphe Phasen beschrieben worden, die alle die Zusammensetzung BN besitzen. Seit seiner Entdeckung im Jahre 1842 (57) ist die bekannteste Form des Bornitrids, ein mikrokristallines Material mit Schichtenstruktur, mit dem isoelektronischen Graphit verglichen worden. Beide Substanzen zeigen ein weiches, schuppiges Gefüge und besitzen sehr hohe Schmelzpunkte. Die elektrischen Eigenschaften sind aber sehr unterschiedlich, so leitet Graphit den elektrischen Strom, während Bornitrid ein ausgesprochener Isolator ist. Trotzdem war aber der Vergleich beider Systeme insofern günstig, als er zu einer Reihe von Versuchen führte, ein strukturelles Analogon zum Graphit herzustellen. R.H. Wentorf (58) gelang schließlich 1957 die Darstellung einer kubischen kristallinen Phase durch Einwirkung sehr hoher Drucke und Temperaturen auf hexagonales Bornitrid. Bei der Erforschung des Druck-Temperatur-Diagrammes für das System B-N fanden F.P. Bundy und R.H. Wentorf (59) schließlich noch eine zusätzliche tetraedrische Phase, welche sich von der hexagonalen Wurtzitstruktur ableitet.

2.2.9.1 Bornitride mit Schichtstrukturen

In einer Übersicht über die bisherigen Synthesen von Bornitridphasen stellte A. Herold (60) fest, daß parallel mit einer Erhöhung der Darstellungstemperatur die Kristallinität der Produkte, und damit auch die Resistenz gegenüber chemischen Angriffen wuchs.

Die Struktur des hexagonalen Bornitrids wurde 1950 von R.S. Pease (61) untersucht. Dabei konnte im Gegensatz zu einer früheren Veröffentlichung von A. Brager (62) gezeigt werden, daß die ausgedehnten Schichten von BN-Sechsecken nicht wie beim Graphit jeweils genau senkrecht über der zweitnächsten Schicht liegen, sondern daß die Atome der Sechseckschichten genau über den Atomen der direkt benachbarten Schicht liegen, und zwar so, daß jedes Boratom genau über einem Stickstoffatom liegt und umgekehrt. Die Gitterkonstanten für die hexagonale Zelle, $a = 2.504 \text{ \AA}$ und $c = 6.661 \text{ \AA}$ sind trotzdem denen des Graphits sehr ähnlich. ($a = 2.456 \text{ \AA}$; $c = 6.696 \text{ \AA}$). Bei der Umsetzung von KCN mit Boroxyd oder Borax im Graphitschiffchen konnte A. Herold (60) eine neue rhomboedrische Phase des Bornitrids isolieren, welche die Gitterparameter $a = 2.504 \text{ \AA}$ und $c = 10.01 \text{ \AA}$ besitzt. Die a -Achse ist dabei identisch mit der a -Achse in der gewöhnlichen hexagonalen Form, während die c -Achsen sich etwa wie 2:3 verhalten. Dies läßt vermuten, daß alle Bindungsabstände zwischen den Schichten und innerhalb der Schichten der beiden Formen identisch sind, so daß praktisch lediglich seitliche Translationen der BN-Schichten im Spiele sein dürften. Sorgfältige röntgenographische Untersuchungen von H.J. Milledge (63), sowie von J. Thomas (64) zeigen, daß das hexagonale Bornitrid in einem weiten Bereich struktureller Zustände dargestellt werden kann, wobei besonders die Art der thermischen Behandlung und die Anwesenheit verschiedener Verunreinigungen eine Rolle spielen dürften. Dabei können viele verschiedene Varianten von Schichtenfehlordnungen realisiert werden. Um die geringe elektrische Leitfähigkeit von Bornitrid zu erklären, muß man die Bindungen zwischen den Schichten näher untersuchen. Die Bindung im Graphit kann durch lokalisierte sp^2 - σ -Orbitale und delokalisierte π -Orbitale entlang den hexagonalen Flächen beschrieben werden. LCAO-Studien von Coulson und Taylor (65) zeigen, daß die π -Elektronen im Graphit in einem π -Band sitzen, welches das höchste Valenzband und das niedrigste Leitfähigkeitsband enthält. Dies führt zu einer Leitfähigkeit parallel zu den Flächen und zu einem relativ hohen Widerstand senkrecht zu den Ebenen. Ein ähnliches Modell für Bornitrid führt zur selben Verteilung der σ -Bindungen in der Ebene, wobei aber

ein gewisser ionischer Beitrag von π -Elektronen vom Stickstoff zum Bor vorhanden sein muß, damit die Doppelbindungen für die Resonanz- π -Orbitale erzeugt werden können. In diesem Falle ist das π -Elektronenband durch eine Energiestufe von etwa 4.6 eV in zwei Unterbänder aufgeteilt, von welchen nur das niedrigere aufgefüllt ist. Diese verbotene Zone ist breit genug, um die Isolatoreigenschaften des hexagonalen Bornitrids zu erklären.

2.2.9.2 Tetraedrische Strukturen des Bornitrids

R.H. Wentorf (58, 66) konnte hexagonales Bornitrid bei Temperaturen von 1500-2000°C und Drucken von 50 000-90 000 atm in eine kubische Zinkblendestruktur umwandeln. Als Katalysator dienten speziell Alkalimetallnitride. Im System Lithiumnitrid-Bornitrid wurde ein Komplex der Zusammensetzung $\text{Li}_3\text{N} \cdot 3 \text{BN}$ isoliert, welcher ein scharfes Röntgenbeugungsdiagramm aufweist und in verdünnter HCl kein hexagonales Bornitrid liefert. Der Autor vermutet, daß der Komplex als geschmolzenes Lösungsmittel fungiert, welcher das hexagonale Bornitrid löst und die entsprechenden thermodynamischen Bedingungen für eine Ausfällung des kubischen Bornitrids herbeiführt. Bei noch schärferen Reaktionsbedingungen (110-120 kbar und 2000-4000°K) gelang die Phasenumwandlung ohne Katalysator. Bei niedrigeren Temperaturen und etwas höheren Drucken entsteht eine andere tetraedrische Struktur, die sogenannte Wurtzit-Form des Bornitrids. Eine genaue Abgrenzung der Bildungsbereiche für die beiden Modifikationen in einem Druck/Temperatur-Diagramm ist aber bis jetzt nicht möglich.

Die Kristalle beider Modifikationen waren sehr klein und lieferten dementsprechend nur sehr unscharfe Debye-Scherrer-Linien; trotzdem war die Charakterisierung der Phasen eindeutig. Die kubische Zinkblendestruktur besitzt den Parameter $a = 3.62 \text{ \AA}$ und die hexagonalen Zellkonstanten für den Wurtzit-Typ betragen $a = 2.55 \text{ \AA}$ und $c = 4.20 \text{ \AA}$.

Die elektrischen Eigenschaften des kubischen Bornitrids wurden von L. Kleinman untersucht (67). Dabei wurde gefunden, daß die Polarisierung der B-N-Bindungen das Valenzband in zwei Unterbänder aufspaltet; das niedrigere von diesen ist etwa 5 eV breit und liegt 10 eV unter dem höheren Unterband, welches eine Breite von ca. 4 eV besitzt. Die Energielücke wäre damit etwa doppelt so groß wie die des Diamants.

2.2.10 Das System Bor-Sauerstoff

Die stabilste Phase dieser Gruppe, das Bortrioxyd B_2O_3 war lange Zeit nur in Form der glasigen Modifikation bekannt, bis L. McCulloch (68) 1937 die Entwässerung der Orthoborsäure studierte. Eine Schmelze von Orthoborsäure, die längere Zeit bei $175^{\circ}C$ gehalten wird, liefert die stabile, kubische Form der Metaborsäure HBO_2 -I, welche ihrerseits bei sehr langsamer Entwässerung bei $230^{\circ}C$ in kristallines Bortrioxid übergeht. Die Kristallisation des Bortrioxids ist ein komplizierter Prozeß, welcher scheinbar durch die Anwesenheit der Metaborsäure-I induziert wird (andere Formen der Metaborsäure sind ohne Wirkung). Das gewöhnliche kristalline B_2O_3 hat eine Dichte von 2.46 g/cm^3 , es existiert aber auch eine Hochdruckform mit der Dichte 2.95 g/cm^3 (69). S.V. Berger (70) und J. Krogh-Moe (71) beschrieben die Struktur des kristallinen Boroxids in Form von Spiralketten untereinander verbundener Tetraeder, ähnlich wie in der Struktur des α -Quarzes. Die Borat-Tetraeder bilden dabei trimere Ringe. Drei der Sauerstoffatome eines Tetraeders sind mit je zwei anderen Tetraedern verbunden, wobei der Sauerstoff die ungewöhnliche Koordinationszahl 3 bekommt. Das vierte Sauerstoffatom wird nur von einem weiteren Tetraeder beansprucht, wie es auch bei allen Sauerstoffatomen in der Quarzstruktur der Fall ist. Neueste Vermessungen an Einkristallen von G.E. Gurr (72) liefern die Gitterkonstanten $a = 4.336 \text{ \AA}$ und $c = 8.340 \text{ \AA}$ mit der Raumgruppe $P3_1$ und 3 Formeleinheiten B_2O_3 pro Elementarzelle. Nach Untersuchungen von P.L. Hanst (73) verdampft flüssiges B_2O_3 überwiegend in Form von B_2O_3 -Molekülen mit trigonal-bipyramidaler Struktur. Die B-Atome besetzen dabei die beiden Spitzen über der äquatorialen Sauerstoffdreiergruppe.

Das Bormonoxid BO kann in reiner Form durch Reduktion des Trioxids mit elementarem Bor bei $1050^{\circ}C$ gewonnen werden. Bei gewöhnlicher Temperatur bildet es ein amorphes, bernsteinfarbenes Glas. Im Dampfzustand konnte die Existenz des dimeren B_2O_2 massenspektroskopisch nachgewiesen werden (74). Die aus Schwingungsspektren abgeleitete Struktur $O=B-B=O$ ist allerdings noch nicht gesichert.

Im Jahre 1959 berichtete R.A. Pasternack (75) über ein Borsuboxid der Zusammensetzung B_7O . Detaillierte Angaben über die Darstellungsweise dieser Phase konnten in der Literatur nicht aufgefunden werden. Es handelte sich dabei um ein braunes, mikrokristallines Material, das Spuren von Stickstoff und Magnesium enthielt und eine analytische Zusammensetzung $B_{6.6}O$ aufwies. Für diese Summenformel schienen verschiedene Interpretationen möglich. So konnte es sich um eine Phase B_7O handeln, die mit

B_2O_3 verunreinigt war, oder es konnte eine neue Bormodifikation vorliegen, die mit amorphem B_2O_3 verunreinigt war. Schließlich konnte es sich um ein Borsuboxyd $B_{13}O_2$ handeln oder ein mit Bor verunreinigtes B_8O . Die Debye-Scherrer-Aufnahmen wurden von Pasternack orthorhombisch indiziert, mit den Gitterparametern $a = 8.20 \text{ \AA}$, $b = 5.35 \text{ \AA}$, $c = 5.13 \text{ \AA}$. Eine Formulierung $B_{12}OBO$ hätte zwar den chemischen Analysen besser entsprochen, aber die theoretische Dichte von 2.80 g/cm^3 wäre dann wesentlich höher gewesen als die experimentelle Dichte von 2.644 g/cm^3 . Der Autor vermutete, daß eine Verfälschung der Dichtewerte durch Gaseinschlüsse möglich sein könnte. Auffällig ist die Verwandtschaft zum I-tetragonalen Bor, erkenntlich an der praktisch identischen Länge der c-Achse. Da das Dichteverhältnis $B_7O : B$ ($\approx 2.64 : 2.31$) gleich dem Massenverhältnis $B_7O : B$ ist, werden die O-Atome offensichtlich ohne Gitteraufweitung aufgenommen.

S. LaPlaca und B. Post (76) konnten zeigen, daß die Debye-Scherrer-Aufnahmen wesentlich besser auf der Basis einer rhomboedrischen Zelle indiziert werden können. Eine neuere Arbeit von B. Post (77) gibt $B_{12}O_2$ als chemische Formel an, um eine bessere Übereinstimmung zwischen berechneter (2.65 g/cm^3) und gemessener (2.64 g/cm^3) Dichte zu bekommen.

Die Formulierung $B_{12}OBO$ würde genau dem Strukturtyp des $B_{13}C_2$ entsprechen, wobei jeder Sauerstoff vier tetraedrisch gerichtete Bindungen ausbilden würde. Läßt man das Boratom aus der Kette weg, so resultiert ein $B_{12}O_2$, bei welchem allerdings infolge der Kürze der O_2 -Gruppe die Ausbildung zufriedenstellender Ikosaederverknüpfungen über die 3zählige rhomboedrische Achse hinweg erschwert sein dürfte. Sollten aber die beiden O-Atome in der Kette nicht aneinander gebunden sein, so daß jedes O-Atom gerade die drei Bindungen zu ikosaedrischen Boratomen ausbildet, so ist die Formulierung $B_{12}O_2$ recht zufriedenstellend.

Wenn außerdem jedes Sauerstoffatom ein Elektron an das B_{12} -Ikosaeder abgibt, um drei Elektronen in trigonal hybridisierten O-B-Bindungen zu benützen, und die restlichen Elektronen als einsames Elektronenpaar in einem p-Orbital entlang der 3zähligen Achse verbleiben, so ist ein $B_{12}^{2-} O_2^{2+}$ realisiert, welches genau den Kriterien von Longuet-Higgins (13) für eine gefüllte Bandstruktur entspricht.

Insgesamt aber dürfte es klar sein, daß erst eine detaillierte Strukturanalyse an Einkristallen, verbunden mit exakten chemischen Analysen und Dichtemessungen, ein zuverlässiges, endgültiges Bild dieser interessanten Phase liefern kann.

3 Aufgabenstellung

Die vorliegenden Untersuchungen wurden vor allem durch eine Veröffentlichung von T. Niemyski (39) angeregt, welcher berichtete, daß bei der Zugabe kleiner Mengen von Stickstoff und Sauerstoff bei der Reduktion von Bortrichlorid mit Wasserstoff eine wesentliche Verbesserung der Kristallinität der Borabscheidung beobachtet worden war. Der Autor untersuchte daraufhin den Einfluß des Stickstoffs intensiver und stellte fest, daß bei der Zumischung von Stickstoff immer die I-tetragonale Phase des Bors abgeschieden wurde. In mehreren Versuchsreihen prüfte er dann die Abhängigkeit der Kristallinität von verschiedenen Versuchsparametern wie der Substrattemperatur, der Zusammensetzung der Gasphase und der Strömungsgeschwindigkeit der Gase. Bei der Zugabe von Argon anstelle von Stickstoff wurden nur mehr mikrokristalline Abscheidungsprodukte erhalten. Die Ergebnisse wurden in der Weise interpretiert, daß der Stickstoff durch Chemisorption an der Oberfläche in den Keimbildungsmechanismus eingreift und damit für die Induktion einer ganz definierten Modifikation verantwortlich ist. Die Einstellung eines chemischen Adsorptionsgleichgewichtes



zwischen der festen Oberfläche und der Gasphase sollte also die Keimbildung so beeinflussen, daß die ungeordnete Bildung einer großen Zahl von Kristallkeimen und damit die Bildung einer mikrokristallinen Abscheidung vermieden wird.

In der Zwischenzeit waren aber in unserem Arbeitskreis einige neue, interessante Ergebnisse erarbeitet worden, die völlig neue Gesichtspunkte in die Diskussion um die I-tetragonale Modifikation des Bors brachten. So war es M. Druminski (36) und K. Ploog (45) gelungen, bei der pyrolytischen Abscheidung von elementarem Bor durch gezielte Dotierung mit Kohlenstoff drei neue Borcarbide der Zusammensetzung B_{48}C_3 , B_{50}C und B_{50}C_2 darzustellen, welche alle das Grundgerüst des I-tetragonalen Bors besitzen. Außerdem konnte gezeigt werden, daß unter extrem reinen Pyrolysebedingungen, also ohne jede Dotierung mit Fremdatomen, nie die I-tetragonale Struktur gebildet wurde. Weitere Derivate des I-tetragonalen Bors waren bereits in der Literatur beschrieben worden, so wie z.B. das NiB_{25} (30), das ZnB_{25} (37) und das BeB_{12} (32). Obwohl bis zu diesem Zeitpunkt keine der genannten Phasen strukturell vollständig aufgeklärt war, ist von verschiedenen Autoren darauf hingewiesen worden, daß die "Fremdatome" vermutlich die besonders großen Lücken in den Lagen 0,0,0 und $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ (in der von

Hoard gewählten Aufstellung der Elementarzelle) besetzen. Auch J.L. Hoard (5) hatte, wahrscheinlich wegen der Schwierigkeiten bei der Reproduktion der I-tetragonalen Phase, für die Bildung dieser Modifikation einen Mechanismus postuliert, nach welchem die Abscheidung von Bor auf Tantal zuerst aus einigen Lagen eines Tantalborids TaB_{25} bestehen sollte, wobei das Tantal ebenfalls die großen Lücken $0,0,0$ und $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ der Elementarzelle besetzen würde. Das so induzierte Gitter würde dann auch ohne eine ausreichende Nachdiffusion von Ta-Atomen aus dem Substrat als "reine Bormodifikation" weiterwachsen können. Theoretische Berechnungen von H.C. Longuet-Higgins (13) zeigen, daß die I-tetragonale Struktur einen erheblichen Elektronenmangel besitzt, welcher durch den Einbau von Fremdatomen beseitigt werden kann. Offensichtlich sprechen also viele Faktoren dafür, daß ein Einbau von Fremdatomen in das Gitter des I-tetragonalen Bors sehr begünstigt ist.

Es schien daher durchaus möglich, daß die von T. Niemyski beobachtete Abscheidung der I-tetragonalen Phase bei der Anwesenheit von Stickstoff nicht allein durch einen Eingriff in die Keimbildungskinetik zustande gekommen war, sondern daß die Bildung des I-tetragonalen Gitters über einen Einbau des Stickstoffs in die Lücken der Elementarzelle induziert worden war. Daher sollte in erster Linie geprüft werden, ob ein solcher Einbau von Stickstoff in die Struktur des I-tetragonalen Bors möglich ist und analytisch nachgewiesen werden kann. Falls diese Frage positiv beantwortet werden konnte, war das nächste Ziel, die Abhängigkeit des Stickstoffeinkbaus von der Zusammensetzung der Gasphase, der Temperatur der Substratoberfläche und anderen Parametern zu untersuchen und die Darstellung von Einkristallen zu versuchen. Weiterhin sollten Überlegungen und Experimente zur Aufklärung des Einbau-Mechanismus angestellt werden.

Als Reaktionssystem für die Darstellung der entsprechenden Abscheidungen kam nur die von A.E. Arkel und J.H. de Boer (78) erstmals beschriebene Aufwachstechnik in Frage, bei welcher eine gasförmige Verbindung an einer erhitzten Substratoberfläche unter Abscheidung eines sehr reinen Elements zerlegt werden kann. Schmelzreaktionen in Tiegeln sind gerade bei der Darstellung hochreiner Borphasen völlig unbrauchbar, da wegen der hohen Reaktivität des Bors bei seinem Schmelzpunkt die Eindiffusion von Fremdatomen aus dem Tiegelmaterial praktisch unvermeidbar ist. Der molekulare Stickstoff war die einzige in Frage kommende Spezies für Dotierungsversuche, da er in sehr reiner Form zur Verfügung stand, genügend reaktionsträge war und in beliebiger Menge dem Gasgemisch zugeführt werden konnte. Was allerdings die Abscheidungsunterlage

betrifft, so war das bisher im Arbeitskreis verwendete Tantal nicht brauchbar, da es bei den geplanten Reaktionstemperaturen bis hinauf zu 1600°C vermutlich völlig zu TaB_2 abreagiert hätte. Es mußte also ein Substrat gefunden werden, das auch bei hohen Temperaturen gegen Bor stabil war. Als ideale Lösung dafür bot sich die Verwendung BN-überzogener Graphitscheibchen an. Der Graphitkern, als elektrischer Leiter, war für die HF-Induktionsheizung notwendig. Zuerst war also ein Verfahren zu entwickeln, das es gestattete, in einfacher Weise BN-Überzüge auf Graphitscheibchen abzuscheiden. Danach sollten reine Bormodifikationen dargestellt werden, da die in der Literatur beschriebenen Bildungsbedingungen für die verschiedenen Phasen immer noch sehr widersprüchlich sind. Obwohl dies nur Vorversuche sein sollten, war eine Abgrenzung der Bildungsbedingungen (Temperatur, Zusammensetzung des Synthesegases, Einfluß des Substrats) für die Darstellung bestimmter Modifikationen des elementaren Bors vor einer Dotierung mit Fremdatomen unbedingt erforderlich. Weiterhin sollte dann studiert werden, welchen Einfluß eine Stickstoff-Dotierung auf die Struktur der sich abscheidenden Modifikation hat. Dabei waren mehrere Versuchsparameter zu variieren.

Nachdem im ersten Teil der Arbeit der Einbau von Stickstoff nachgewiesen worden war, lag es nahe, auch mit Sauerstoff Dotierungsversuche zu unternehmen. Der Sauerstoff besitzt einen mit dem Stickstoffatom vergleichbaren Radius und sollte daher ebenfalls die Lücken der I-tetragonalen Struktur besetzen können. Weiterhin sollte die Einbaufähigkeit einiger spezieller Metallatome untersucht werden. So lagen beim Gallium und Germanium bis jetzt nur wenige, widersprüchliche Berichte in bezug auf die Bildung von Boriden vor, und es erschien daher möglich, einen Einbau dieser Metallatome im kinetisch kontrollierten Bildungsbereich der Borphasen zu realisieren. Aus den Ergebnissen konnten dann eventuell Schlußfolgerungen gezogen werden, welche die Ableitung allgemeiner Prinzipien für die Einbaufähigkeit von Fremdatomen in kovalente Borgitter gestatteten. So war ein Ziel dieser Arbeit, eine allgemeine Beziehung zu finden, nach welcher die Einbaufähigkeit verschiedenster Elemente als Funktion der Atomradien und der Elektronegativitäten hinreichend gut abgeschätzt werden konnte. Darüber hinaus sollte auch gezeigt werden, welche Rolle Fremdatome bei der Bildung anderer Borgitter spielen. So ist z.B. keinesfalls geklärt, warum das sehr komplexe Gitter des β -rhomboedrischen Bors, dessen Keimbildungsarbeit relativ hoch sein sollte, bei zum Teil recht niedrigen Versuchstemperaturen dargestellt werden konnte. Hier ist eine Herabsetzung der Aktivierungsenergie für die Keimbildung durch den Einbau von Fremdatomen sehr wahrscheinlich.

Selbstverständlich mußte bei allen Versuchen auf extrem saubere Reaktionsbedingungen und einwandfreie Reproduzierbarkeit geachtet werden.

4 Beschreibung und Interpretation der Ergebnisse

4.1 Die Abscheidung von Bornitrid auf Graphit durch Pyrolyse von 2.4.6-Trichlorborazol

Als Substrat für die Abscheidung von elementarem Bor und borreichen Boriden aus der Gasphase sind verschiedenste Materialien wie Wolfram (42), Tantal (6), Rhenium (42), Graphit, Quarz (39), Siliciumcarbid (87) oder zonengeschmolzenes Bor (39) verwendet worden. Die meisten dieser Materialien besitzen aber den Nachteil, daß sie bei Abscheidungstemperaturen im Bereich um 1500°C bereits so stark mit dem abgeschiedenen Bor reagieren, daß sie fast vollständig unter Bildung von Boriden aufgebraucht werden, zumindest aber wird die Eindiffusion von Fremdatomen aus dem Substrat so unkontrollierbar, daß ein bedeutender Unsicherheitsfaktor bei der Interpretation der Versuchsergebnisse mit ins Spiel kommt. Dabei können bereits geringe Anteile von Verunreinigungen, die im Substrat gelöst sind, zu Komplikationen führen. So wurde berichtet (88), daß der in Tantaldrähten durchschnittlicher Qualität enthaltene Kohlenstoff die Abscheidung reiner Bormodifikationen beeinflussen kann, obwohl er nur im ppm-Bereich enthalten ist. Bei Temperaturen über ca. 1250°C versagen die bisher in unserem Arbeitskreis benutzten Tantal-Substrate völlig, da sie bei diesen Temperaturen völlig zu Tantaltriborid durchreagieren. Ein ähnliches Verhalten ist von Wolfram- und Rheniumsubstraten zu erwarten. Für die geplanten Versuche mußte also nach einem Substrat Ausschau gehalten werden, das bei höheren Temperaturen gegen Bor völlig stabil ist. Als solches Material bot sich das Bornitrid an, das bei hohen Temperaturen gegen Bor vollkommen inert ist. Das Bornitrid wird in Form von Schiffchen und Schmelztiegeln bei Hochtemperaturreaktionen heute bereits sehr häufig angewandt. Für seine Verwendung als Substrat bei der Pyrolyse gasförmiger Gemische sollte es aber nur in einer dünnen Schicht, also praktisch als Diffusionsbarriere, auf bisher benutzten Pyrolyseunterlagen abgeschieden werden. Dabei mußte für die BN-Abscheidungen eine Unterlage mit vergleichbarer thermischer Ausdehnung gefunden werden, da sonst ein Abspringen des Überzuges infolge mechanischer Spannungen zu erwarten war. Tantal als Substrat für BN-Abscheidungen schied deshalb von vornherein aus. Wolfram läßt sich nach F.J. Schiavone (89) prinzipiell gut mit Bornitrid überziehen, da beide Materialien etwa

gleiche thermische Ausdehnung besitzen. Bevorzugt wurde aber schließlich Graphit als Substrat, da es im Hochfrequenzfeld wegen seines höheren spezifischen Widerstandes eine höhere Wirkleistung aufnimmt und daher bei niedrigerer Generatorleistung zum Glühen gebracht werden kann als Wolfram.

Die Abscheidung von BN wurde zuerst in Anlehnung an Ergebnisse von C.E. Frahme (85) untersucht. Der Autor hatte bei geringen Dampfdrucken von NH_3 und BCl_3 in einer HV-Zersetzungskammer Bornitrid erhalten, zum Teil sogar in kristalliner Form. Die Anwendbarkeit dieses Verfahrens für das strömende System sollte untersucht werden (Versuch 1). Dazu wurden die in zwei Verdampfern vorgelegten Flüssigkeiten mit Stickstoff als Trägergas zu einem glühenden Graphitscheibchen transportiert. Trotz großer Verdünnung mit Stickstoff reagierte aber der Hauptteil der Reaktionspartner bereits an der Vereinigungsstelle der beiden Gasströme miteinander, wobei ein lockeres, weißes Pulver ausfiel (vermutlich Boramid bzw. Borimid). Auf dem Graphitscheibchen war aber doch noch eine kleine Menge BN abgeschieden worden. Das gebildete BN war aber recht porös und brüchig, was vermutlich darauf zurückzuführen ist, daß die Abscheidung nicht durch gleichmäßige Reaktion der gasförmigen Komponenten an der Oberfläche des Substrats erfolgt war, sondern daß mit dem Gasstrom mitgerissene feste Niederschlagspartikel von Boramid bzw. Borimid pyrolysiert worden waren, wobei durch die Abgabe von gasförmigem HCl eine unregelmäßige, brüchige Oberfläche erzeugt worden war. Die Abscheidung war wegen ihrer wenig kompakten Oberfläche als Substrat für Borabscheidungen völlig unbrauchbar. Zur Gasphasen-Abscheidung von Bornitrid boten sich weiterhin Verbindungen an, die bei höherer Temperatur in festes BN und flüchtige Nebenprodukte zerfallen, wie das Borazol und dessen Halogenderivate. Da das 2.4.6-Trichlorborazol als Zwischenstufe der Borazolsynthese leicht zugänglich ist, und bei höheren Temperaturen ausschließlich in festes BN und gasförmiges HCl zerfällt,



sollte es zuerst auf seine Brauchbarkeit als Ausgangsstoff für die pyrolytische Darstellung von BN-Überzügen untersucht werden, zumal bereits H.B. Palmer (92) die Zersetzung dieser Substanz auf verschiedenen Substraten beschrieben hatte.

Die Darstellung des 2.4.6-Trichlorborazols erfolgte auf trockenem Wege nach dem Verfahren von C.A. Brown und A.W. Laubengayer (84). Die Reaktion



wurde bei 220°C im Röhrenofen durchgeführt, wobei das Präparat am kalten Ende des Reaktionsrohres in langen, weißen Nadeln ausfiel (Versuch 2). Die sonst übliche Darstellung in Chlorbenzol als Lösungsmittel (86, 90) wurde somit umgangen, da eine Kontamination des Produkts durch C-haltige Verunreinigungen denkbar war. Das Rohprodukt wurde bei 60-80°C im HV sublimiert und so ein sehr reines Präparat erhalten. Das Präparat läßt sich unter Feuchtigkeitsausschluß bei Zimmertemperatur längere Zeit unzersetzt aufbewahren (91).

Da bei jeder Pyrolyse eine neue BN-Unterlage benötigt wurde, sollte die pyrolytische Darstellung von BN möglichst unkompliziert und wenn möglich, in derselben Zersetzungsapparatur, wie sie zur Abscheidung der Bormodifikationen eingesetzt wurde, durchgeführt werden. Die Bildung und die Pyrolyse des 2.4.6-Trichlorborazols wurde daher in einer Einstufenreaktion durchgeführt (Versuch 3). Dazu wurde das 2.4.6-Trichlorborazol in einem über dem glühenden Substrat hängenden Quarzzyylinder aus NH_4Cl und BCl_3 synthetisiert und mit dem nachströmenden Stickstoff an die Graphitoberfläche herangeführt. Bei diesem Versuch bildete sich aber nur ein sehr dünner, kaum erkennbarer Überzug von amorphem Bornitrid. Der Dampfdruck des Trichlorborazols war also offensichtlich zu niedrig gewesen. Bei Versuch 4 wurde dementsprechend reines 2.4.6-Trichlorborazol in den Quarzzyylinder eingefüllt, wobei das Präparat durch entsprechendes Heranfahren des Quarzzyinders an das heiße Graphitscheibchen zum Sieden gebracht wurde. Die dabei abgegebenen Dämpfe wurden vom nachströmenden Stickstoff an das glühende Graphitscheibchen herangeführt und dort zu BN und HCl zersetzt. Die Abscheidung von BN war auf der Oberseite der Graphitscheibe sehr stark (ca. 1.5 mm), während auf der Unterseite praktisch kein BN abgeschieden worden war. Die abgeschiedenen BN-Überzüge waren röntgenamorph, ihre Dichte stieg parallel mit der Abscheidungstemperatur von 1.73 g/cm³ bei 1200°C bis 1.83 g/cm³ bei 1350°C. Wegen ihrer uneinheitlichen Dicke waren diese BN-Überzüge als Substrate für Borabscheidungen immer noch ungeeignet. Daher wurde die Zersetzung des Trichlorborazols im HV untersucht (Versuch 5). Durch einen relativ hohen Dampfdruck des Trichlorborazols ($p = 6,5$ Torr bei +80°C) sollte eine hohe Abscheidungsrate erzwungen werden. Die Abscheidung zeigte einen glatten, gleichmäßigen Untergrund von amorphem BN, darauf waren weiße Fäden und Kuppen unregelmäßig aufgewachsen. Durch den hohen Dampfdruck war ein großer Teil des Trichlorborazols bereits oberhalb des Substrats an der heißen Wand des Pyrolyserohres zersetzt worden und hatte dort einen zähflüssigen Belag gebildet, welcher im HV kontinuierlich Chlor-

wasserstoff in Blasen abgab. Beim Zerplatzen dieser Blasen gelangten Spritzer der viskosen Masse auf die glühende Graphitunterlage, wo sie pyrolysiert wurden. Die Hydrolyse dieses zähflüssigen Belages verlief relativ heftig unter HCl-Entwicklung, was das Vorliegen von B-Cl-Bindungen andeutete. Es handelte sich also um ein Kondensationsprodukt des Trichlorborazols mit der allgemeinen Zusammensetzung $B_xN_xCl_yH_y$ mit $y < x$. In einem weiteren Versuch mußte daher der Dampfdruck des Trichlorborazols reduziert werden (Versuch 6). Durch Erniedrigung der Tension des Trichlorborazols auf $p = 3$ Torr durch Absenkung der Temperatur des Trichlorborazol-Vorrats auf $+60^\circ\text{C}$ wurde nunmehr ein glatter Pyrolysenverlauf erzielt, wobei die zähflüssigen Beläge am Reaktionsrohr ausblieben. Die gebildete BN-Abscheidung war gleichmäßig dick und besaß eine völlig glatte, einheitliche Oberfläche, so daß sie als Substrat für Borabscheidungen bestens geeignet war. Die Dichte solcher im HV abgeschiedenen BN-Überzüge betrug je nach Abscheidungstemperatur $1.87\text{--}1.96\text{ g/cm}^3$ und lag damit höher als bei den im strömenden System dargestellten Produkten. Eine weitere Absenkung des Trichlorborazol-Dampfdrucks war nicht mehr sinnvoll, da bei Drucken unter ca. 1 Torr Glimmentladungen einsetzten. Dies hatte zur Folge, daß die Substanz vor Erreichen des Substrats zersetzt wurde, was teilweise zu sehr dünnen Abscheidungen führt. Bei der benutzten Versuchsanordnung verläuft also die pyrolytische Abscheidung von BN aus 2.4.6-Trichlorborazol nur innerhalb eines sehr engen Druckbereiches ohne Komplikationen. Die dabei erzeugten BN-Scheibchen sind bis zu Temperaturen von 1600°C stabil gegen Bor und verhindern eine Eindiffusion von Kohlenstoff aus dem Graphitscheibchen in das sich abscheidende Bor. Kohlenstoff-Kontrollanalysen reiner abgeschiedener Bor-modifikationen ergaben innerhalb der Fehlergrenze der C-Bestimmung (0.2%) keine Anwesenheit von Kohlenstoff. Das Verhalten von BN-Substraten bei Temperaturen über 1600°C konnte wegen ungenügender Generatorleistung nicht untersucht werden. Ein weiterer Vorteil von BN-Überzügen gegenüber anderen Substraten besteht noch darin, daß die Borabscheidungen von der BN-Unterlage mechanisch leicht und vollständig abgetrennt werden können. Abb. 8 zeigt eine Abscheidung von röntgenamorphem Bornitrid auf einem Graphitscheibchen.



Abb. 8 Amorphe Abscheidung von Bornitrid auf Graphit
(Vergrößerung ca. 12fach)

4.2 Die Abscheidung reiner Bormodifikationen durch Pyrolyse von $\text{BCl}_3(\text{BBr}_3)\text{-H}_2$ und $\text{BJ}_3\text{-Ar}$ -Gemischen auf Bornitrid als Substrat

Die Abscheidung reiner Modifikationen des elementaren Bors war für diese Untersuchungen aus verschiedenen Gründen von Bedeutung. Bevor der Einfluß von Fremdatomen auf die Abscheidung der einzelnen Bormodifikationen studiert werden konnte, mußten die Reaktionsbedingungen für die Abscheidung reiner Borgitter ermittelt werden, denn erst dann, wenn die Bildungsbedingungen für eine bestimmte Modifikation oder eine Mischphase zweier Modifikationen reproduzierbar festgelegt waren, war die Diskussion von Dotierungseffekten sinnvoll und stichhaltig. Obwohl zahlreiche Veröffentlichungen über die Bildung von reinen Borgittern bei verschiedenen Temperaturen, verschiedenen Substraten und variablen Ausgangsstoffen vorliegen, ist es in vielen Fällen nicht möglich, derartige Versuche zu reproduzieren, da unter Umständen wesentlich mehr Versuchsparameter eine Rolle spielen können. So könnten gerade experimentelle Details,

wie etwa die Form des Abscheidungsgefäßes, der Sättigungsgrad der Gasströme mit Borhalogeniden oder etwa die Oberflächenbeschaffenheit des Substrats vom Autor als zweitrangig angesehen werden und damit unveröffentlicht bleiben, obwohl sie vielleicht in dem einen oder anderen Falle den Ausschlag für die Induktion eines ganz bestimmten Borpolymorphs geben können. Auf diese Weise erklären sich auch die zum Teil recht widersprüchlichen Literaturangaben über die Abscheidung definierter Bormodifikationen. Für das vorliegende Reaktionssystem mußten also die Bildungsbedingungen für die einzelnen Modifikationen in einer Versuchsreihe bestimmt werden, wobei die Literaturangaben als ungefähre Richtlinien, nicht aber als exakte Versuchsvorschriften angesehen werden konnten. Da das bisher in unserem Arbeitskreis verwendete Tantal erstmals durch Bornitrid-Substrate ersetzt wurde, welche im Gegensatz zu Tantal bei hohen Temperaturen völlig inert gegen Bor sind, mußte allein schon aus diesem Grund mit neuen Ergebnissen gerechnet werden.

Bei zahlreichen Versuchen zur Abscheidung von Bormodifikationen durch Reduktion von BCl_3 und BBr_3 mit Wasserstoff bzw. durch Zersetzung von BJ_3 im Argonstrom konnten durch Variation der Versuchsparameter im Temperaturbereich von 1000–1400°C drei Modifikationen des elementaren Bors dargestellt werden: das α -rhomboedrische Bor, das β -rhomboedrische Bor und das Π -tetragonale Bor. In keinem Falle war jedoch, bei Verwendung reiner Ausgangssubstanzen, die I-tetragonale Modifikation des Bors erhalten worden. Die Darstellung dieser Modifikation gelang nur durch Zugabe von Stickstoff zum Pyrolysegemisch, wobei ein Einbau des Stickstoffs in die Lücken der tetragonalen Elementarzelle erfolgte. Wie später näher erläutert werden wird (Abs. 4.3 und 4.4), kann das sogenannte "I-tetragonale Bor" daher nicht länger zu den Modifikationen des reinen, elementaren Bors gezählt werden.

Die niedrigste Versuchstemperatur für die Abscheidung von Modifikationen des elementaren Bors betrug 1000°C. Bei dieser Temperatur liegt das Gleichgewicht für die Reduktion von BCl_3 bereits recht ungünstig, während die Ausbeuten bei der Zersetzung von BJ_3 noch recht zufriedenstellend sind. Das Bortribromid lieferte in allen untersuchten Fällen dieselben Produkte wie das Bortrichlorid, nur waren bei niedrigeren Temperaturen infolge der günstigeren Lage des Reduktionsgleichgewichts die Ausbeuten etwas besser. Deutliche Unterschiede in den Ergebnissen wurden jedoch bei der Verwendung von Bortrijodid erzielt. So wurde bei der Reduktion von BCl_3 oder BBr_3 mit H_2 bei 1000°C eine rotbraune, brüchige Mischung erhalten, die röntgenographisch als Misch-

phase des α -rhomboedrischen Bors ($d = 2.46 \text{ g/cm}^3$) und des β -rhomboedrischen Bors ($d = 2.32 \text{ g/cm}^3$) identifiziert wurde (Versuch 7). Dieses Material wächst als mechanisch nicht trennbares Gemisch der beiden Phasen in teils etwas zerklüfteter Form auf dem Substrat auf und zerfällt bereits beim Ablösen von der Substratoberfläche zum Teil in ein rotbraunes Pulver. Die Farbe dieser Mischphase variiert bei verschiedenen Versuchen von graubraun bis rotbraun, je nach dem prozentualen Anteil der beiden Modifikationen, wobei die rotbraunen Abscheidungen entsprechend ihrem höheren Anteil an α -rhomboedrischem Bor eine höhere Dichte aufweisen. Die Dichtewerte für diese Phasen bewegen sich zwischen 2.32 und 2.40 g/cm^3 . Ein Zusammenhang zwischen dem Mischungsverhältnis der beiden verschiedenen Modifikationen in der Mischphase mit irgendwelchen Versuchsparametern konnte allerdings nicht erkannt werden. Bemerkenswert ist aber, daß diese Mischphase bei Abscheidungen in Gegenwart von Stickstoff auch noch bei Temperaturen bis 1500°C als Nebenprodukt erhalten werden konnte, während die höchstmögliche Temperatur für die Abscheidung von α -rhomboedrischem Bor bisher mit ca. 1200°C angegeben wurde. Etwas anders sind die Ergebnisse bei der Pyrolyse von BJ_3 bei 1000°C (Versuch 10). Am Rand des BN-Scheibchens war zwar ebenfalls die bereits beschriebene, rötlichbraune Mischphase abgeschieden worden, im Zentrum der Abscheidung befand sich aber viel mikrokristallines α -rhomboedrisches Bor. Das unterschiedliche Verhalten von BJ_3 gegenüber BCl_3 und BBr_3 kann zweierlei Ursachen haben. Erstens könnte die Keimbildung des Bors bei der Zersetzung des Bortrijodids nach einem völlig anderen Mechanismus verlaufen, da der bei der Reduktion der übrigen Borhalogenide notwendige Wasserstoff hier nicht in die Reaktion eingreifen kann. Bei dem angewandten System war zwar ebenfalls ein Trägergas (Argon) vorhanden, aber Unterschiede z.B. in der Adsorption der beiden Gase an die Oberfläche der wachsenden Borkristallite könnten von verschiedenartigem Einfluß auf die Keimbildung sein. Weiterhin muß man berücksichtigen, daß bei der niedrigeren Temperatur von 1000° wegen der unterschiedlichen Zersetzungs- bzw. Reduktionsgleichgewichte die Bildungsgeschwindigkeiten für Bor bei Einsatz von BJ_3 merklich größer ist als bei Einsatz von BBr_3 bzw. BCl_3 . Bei vergleichbaren Dampfdrücken und Strömungsgeschwindigkeiten liegt daher das Angebot an Boratomen für den Einbau in den wachsenden Kristall bei der Zersetzung des BJ_3 wesentlich höher. Bei höheren Reaktionstemperaturen sollte dieser Effekt nicht mehr so stark ins Gewicht fallen, da dann die Unterschiede in den Gleichgewichtskonstanten nicht mehr so bedeutend sind. Tatsächlich erhält man bei Pyrolysetemperaturen von 1400°C in allen Systemen (BJ_3 , $\text{BBr}_3 + \text{H}_2$, $\text{BCl}_3 + \text{H}_2$)

praktisch ausschließlich β -rhomboedrisches Bor. Dieses Ergebnis ist aber nicht überraschend, da das β -rhomboedrische Bor ab 1500°C ohnehin die einzige stabile Modifikation darstellt. Es ist nicht verwunderlich, daß auch bereits bei 1400°C diese thermodynamisch stabile Phase gebildet wird, da die Keimbildung für dieses recht komplexe Gitter durch die entsprechend höhere Beweglichkeit der Boratome auf der Abscheidungs Oberfläche erleichtert wird. Bei der Pyrolyse von BCl_3 bei 1400°C war aber zusätzlich in geringen Mengen noch eine andere Modifikation des Bors entstanden, das sogenannte II-tetragonale Bor. Obwohl sein Anteil an der Gesamtabscheidung nur ca. 20% betrug, ist sein Auftreten bei dieser relativ hohen Temperatur trotzdem beachtlich, da die obere Temperaturgrenze für die Bildung der II-tetragonalen Modifikation bisher mit 1270°C angegeben wurde (42, 43, 45). Ein weiterer interessanter Unterschied zeigte sich bei der Betrachtung der Abscheidung unter dem Mikroskop. Das bei der Pyrolyse von BJ_3 im Argonstrom bei 1400°C erhaltene β -rhomboedrische Bor war in Form blumenkohlartiger Gebilde aufgewachsen. An gewissen bevorzugten Stellen hatten sich zusätzlich Whiskerbüschel gebildet. Abb. 9 zeigt die Oberfläche der Abscheidung bei 45facher Vergrößerung, wobei die Whiskerbüschel deutlich erkannt werden können. Die Abbildungen 10 und 11 zeigen elektronenmikroskopische Aufnahmen eines Whiskerbüschels

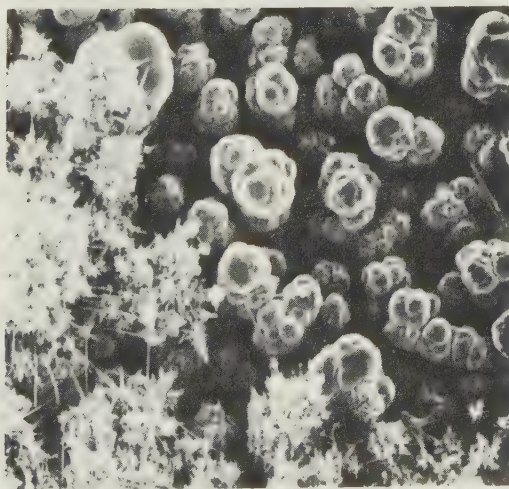


Abb. 9 Abscheidung von blumenkohlartig aufgewachsenem β -rhomboedrischem Bor mit deutlich erkennbaren Whiskernestern (Versuch 12), Vergrößerung ca. 45fach

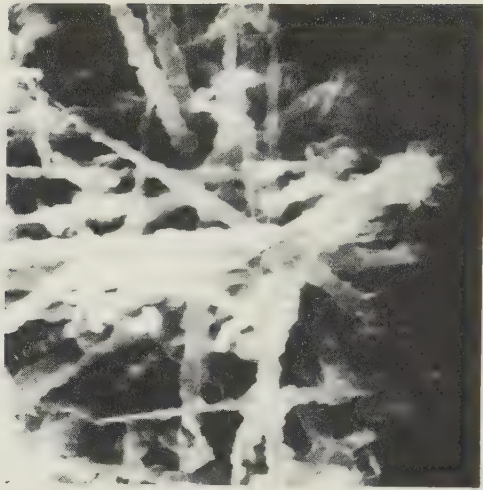


Abb. 10 Whiskernest aus β -rhomboedrischem Bor
(Versuch 12, Vergrößerung ca. 600fach)



Abb. 11 Stark vergrößerter Ausschnitt aus einem einzelnen Borwhisker
(Versuch 12, Vergrößerung ca 6000fach)

bzw. eines einzelnen Whiskerfadens bei wesentlich stärkeren Vergrößerungen, wobei die kristallinen Begrenzungsflächen der Whiskerfäden gut zu erkennen sind. Bei der Reduktion von BCl_3 bzw. BBr_3 mit H_2 bei 1400° konnte keine Whiskerbildung festgestellt werden. Bei Pyrolysetemperaturen von 1200°C wurden bei der Reduktion von BCl_3 bzw. BBr_3 mit H_2 immer etwas uneinheitliche Abscheidungen erhalten (Versuch 8). Die Abscheidungen bestanden zwar alle überwiegend aus grobkristallinem II-tetragonalem Bor, zusätzlich war jedoch immer etwas β -rhomboedrisches Bor abgeschieden worden, dessen Anteil an der Gesamtabseidung zwischen 0 und 50% schwankte. Obwohl dieser Versuch bei konstanten Bedingungen mehrmals wiederholt wurde, war die Zusammensetzung der Abscheidungsprodukte nie konstant. Offenbar reagiert das System bereits auf geringe Veränderungen der Reaktionsbedingungen äußerst sensibel. Es war jedenfalls unmöglich, mit der zur Verfügung stehenden Versuchsanordnung eine Einstellung zu finden, bei welcher die 100proz. Bildung von II-tetragonalem Bor reproduzierbar gewesen wäre. Immerhin ist aber auch unter diesen Umständen die Bildung grobkristallinen II-tetragonalen Bors von großem Interesse, da seit der erstmaligen Beschreibung dieser Modifikation durch C.P. Talley (42) im Jahre 1960 keine weiteren Veröffentlichungen über diese Phase bekannt wurden, bis K. Ploog (45) im Jahre 1970 erstmals Einkristalle des II-tetragonalen Bors darstellen konnte. Bis zu diesem Zeitpunkt hätte man fast annehmen müssen, daß es sich bei der II-tetragonalen Form des Bors um eine schwer reproduzierbare Modifikation handelt, die nur durch den Einbau von Fremdatomen stabilisiert wird. Die reproduzierbare Darstellung des II-tetragonalen Bors unter sehr reinen Bedingungen in dieser Arbeit und bei früheren Untersuchungen in unserem Arbeitskreis zeigt aber klar, daß es sich um ein reines Borpolymorph handelt. Bei der Reduktion von BCl_3 mit Wasserstoff lag die günstigste Darstellungstemperatur bei 1200°C , wobei aber immer wechselnde Anteile (0-50%) von β -rhomboedrischem Bor mit abgeschieden wurden. Bei höheren Temperaturen verschob sich das Verhältnis zugunsten des β -rhomboedrischen Bors, welches bei Temperaturen über 1400°C ausschließlich gebildet wurde.

Bei der Pyrolyse von BJ_3 im Argonstrom bei 1200°C wurde ausschließlich β -rhomboedrisches Bor erhalten, was wiederum einen Unterschied im Verhalten von BCl_3 und BBr_3 gegenüber BJ_3 bedeutet. Weitere Versuche zur Darstellung von Modifikationen des elementaren Bors waren nicht notwendig, da das Hauptziel dieser Arbeit darin lag, den Einfluß von Fremdatomen bei der Bildung von Borgittern zu untersuchen.

4.3 Borabscheidungen in Gegenwart von elementarem Stickstoff

Bei der Abgrenzung der Bildungsbereiche der einzelnen Bormodifikationen in Abhängigkeit von der Temperatur (s. Abs. 4.2) war aufgefallen, daß unter sehr reinen Versuchsbedingungen, d.h. unter strengem Ausschluß von Fremdatomen, im Temperaturbereich von 1000-1400°C nie die sogenannte I-tetragonale Modifikation des Bors gebildet worden war. Wie bereits an früherer Stelle ausführlich erläutert wurde (s. Abs. 1.2.4), hat T. Niemyski in mehreren Berichten (39, 40, 41) darauf hingewiesen, daß elementarer Stickstoff bei der Bildung der I-tetragonalen Modifikation des Bors eine wichtige Rolle spielen kann. Der Autor hatte jedoch auch bei Experimenten, die unter Ausschluß von Stickstoff durchgeführt wurden, beträchtliche Anteile von I-tetragonalem Bor in den Abscheidungen erhalten (101). Diese Ergebnisse wurden überwiegend im Rahmen kinetischer Gesichtspunkte diskutiert. Nach Untersuchungen in unserem Arbeitskreis konnte jedoch diese Modifikation ausschließlich in Anwesenheit von Kohlenstoff dargestellt werden, wobei dessen Einbau in die Lücken des I-tetragonalen Gitters durch genaue C-Analysen bewiesen worden war (35). Eine exakte und umfangreiche Untersuchung des Einflusses von Stickstoff bei der Abscheidung von polymorphen Bormodifikationen war also notwendig.

4.3.1 Abscheidung bei verschiedenen Molverhältnissen $\text{BX}_3 : \text{N}_2$

Bei Gesamtströmungsgeschwindigkeiten von 10-12 l/h und Temperaturen von 1050, 1200 und 1400°C wurde bei jeder Temperatur der Einfluß variabler Molverhältnisse $\text{BCl}_3 : \text{N}_2$ auf die Natur der Abscheidungsprodukte untersucht. Bei 1050°C und einem Molverhältnis von $\text{BCl}_3 : \text{N}_2 = 1 : 13$, entsprechend einem sehr hohen Stickstoffüberschuß bei niedriger Pyrolysetemperatur, wurde eine rotbraune, brüchige, mechanisch nicht trennbare Mischung aus α - und β -rhomboedrischem Bor abgeschieden (Versuch 13). Dies entspricht völlig den Ergebnissen der N_2 -freien Pyrolyse bei derselben Temperatur. Bei einer Erhöhung der Pyrolysetemperatur auf 1200°C wurde unter sonst völlig analogen Reaktionsbedingungen eine einheitliche Abscheidung aus grobkristallinem, blauschwarz glänzendem I-tetragonalem Bor der Dichte 2.42-2.44 g/cm³ erhalten (Versuch 14). Dieses Ergebnis steht in starkem Kontrast zu den Ergebnissen der N_2 -freien Pyrolyse bei derselben Temperatur, welche stets nur zur Abscheidung von β -rhomboedrischem Bor und II-tetragonalem Bor führte. Die Anwesenheit des Stickstoffs führte also zur Induktion der I-tetragonalen Struktur. Zur Ermittlung der günstig-

sten Zusammensetzung des Synthesegases bzw. der Grenzkonzentration an Stickstoff, welche gerade noch zur Bildung des I-tetragonalen Gitters ausreicht, wurde bei den weiteren Versuchen der prozentuale Stickstoffgehalt im Synthesegas schrittweise erniedrigt. Bei einem Molverhältnis von $\text{BCl}_3 : \text{N}_2 = 1 : 6$ wurde bei 1200°C immer noch eine 100proz. Bildung von I-tetragonalem Bor der Dichte 2.42 g/cm^3 beobachtet (Versuch 15). Auch bei einer nochmaligen Halbierung des Stickstoffanteils, entsprechend einem Molverhältnis $\text{BCl}_3 : \text{N}_2 = 1 : 3.7$, konnte wiederum in 100proz. Ausbeute dunkelglänzendes I-tetragonales Bor abgeschieden werden (Versuch 16), wobei allerdings die Kristallinität der Abscheidung weniger gut war als bei den vorhergehenden Versuchen. Bei einer weiteren Absenkung des prozentualen N_2 -Anteils im Synthesegas, entsprechend einem Molverhältnis von $\text{BCl}_3 : \text{N}_2 = 1 : 1.7$, war allerdings die Grenze für die homogene Abscheidung des I-tetragonalen Gitters bei 1200°C offensichtlich überschritten (Versuch 17). Die Abscheidung war äußerlich uneinheitlich und erwies sich auch röntgenographisch als inhomogen. Die grauen Bereiche der Abscheidung konnten als β -rhomboedrisches Bor identifiziert werden, während die dunkel glänzenden Anteile sowohl aus II-tetragonalem als auch aus I-tetragonalem Bor bestanden. Die Dichte des I-tetragonalen Anteils lag mit $2.39\text{--}2.40 \text{ g/cm}^3$ deutlich unter den Dichtewerten der bei den Versuchen 14-16 erhaltenen Abscheidungen. Die Mengenverhältnisse der abgeschiedenen Borphasen betrugen etwa: $\text{I} : \text{II} : \beta = 20\% : 20\% : 60\%$. Aus den Ergebnissen der Versuche 16 und 17 kann man schließen, daß bei einer Pyrolysetemperatur von 1200°C nur oberhalb eines Molverhältnisses von $\text{N}_2 : \text{BCl}_3 \approx 2.5 : 1$ eine homogene Abscheidung von I-tetragonalem Bor erhalten werden kann, welche völlig frei von Beimengungen anderer Borphasen ist. Bei einer weiteren starken Reduzierung des N_2 -Anteils im Synthesegas, entsprechend einem Molverhältnis von $\text{BCl}_3 : \text{N}_2 = 1 : 0.13$, wurde eine uneinheitliche, durchwegs mikrokristalline Abscheidung erhalten, welche aus ca. 90% β -rhomboedrischem Bor, ca. 5-10% II-tetragonalem Bor und ca. 0-5% I-tetragonalem Bor der Dichte $2.37\text{--}2.40 \text{ g/cm}^3$ bestand (Versuch 18). Dieser Versuch, bei welchem der Anteil des Stickstoffs im Synthesegas nur 1 Molprozent betrug, macht deutlich, daß bereits geringe Luftleinbrüche bei Pyrolysen zur Induktion der I-tetragonalen Struktur führen können. Das bei Versuch 18 verwendete Molverhältnis $\text{N}_2 : \text{BCl}_3$ dürfte aber etwa die unterste Grenze für die Bildung einzelner Kristalle I-tetragonalen Bors innerhalb einer Borabscheidung darstellen.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde die Pyrolysetemperatur auf 1400°C erhöht, und die Bildung des I-tetragonalen Gitters wiederum bei variablen Molverhältnissen $\text{BCl}_3 : \text{N}_2$

untersucht. Bei einem Molverhältnis von $\text{BCl}_3 : \text{N}_2 = 1 : 13$ wurde bei 1400°C eine einheitliche, grobkristalline Abscheidung von I-tetragonalem Bor der Dichte $2.45\text{--}2.47 \text{ g/cm}^3$ erhalten (Versuch 19). Unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen führte also die gegenüber Versuch 14 um 200°C erhöhte Pyrolysetemperatur zur Abscheidung größerer Kristalle mit deutlich höherer Dichte. Bei einem Molverhältnis von $\text{BCl}_3 : \text{N}_2 = 1 : 0.5$ und einer Pyrolysetemperatur von 1400°C bestand die erhaltene Abscheidung zu etwa $\frac{2}{3}$ aus grobkristallinem I-tetragonalem Bor der Dichte 2.47 g/cm^3 , zusammen mit etwa $\frac{1}{3}$ β -rhomboedrischem Bor der Dichte 2.335 g/cm^3 (Versuch 20). Vergleicht man dieses Ergebnis mit Versuch 17, so stellt man fest, daß unter sonst gleichen Bedingungen trotz eines wesentlich kleineren Stickstoffangebotes eine größere Menge an I-tetragonalem Bor abgeschieden wurde. Dieser Trend setzte sich allerdings bei noch kleineren Stickstoff-Partialdrucken nicht fort. Dabei muß jedoch berücksichtigt werden, daß die Ermittlung prozentualer Gewichtsanteile verschiedener Borphasen in ein und derselben Abscheidung etwas problematisch ist und daher nur zu groben Abschätzungen führen kann. So wurde bei 1400°C und einem Molverhältnis von $\text{BCl}_3 : \text{N}_2 = 1 : 0.13$ nur ca. 1% I-tetragonales Bor in Form vereinzelter dunkelglänzender Kristalle auf einem einheitlichen grauen Untergrund von β -rhomboedrischem Bor erhalten.

Für die Abscheidung des I-tetragonalen Gitters bei variablen Molverhältnissen $\text{BCl}_3 : \text{N}_2$ konnten folgende Gesetzmäßigkeiten ermittelt werden:

- 1) Eine Abscheidung von I-tetragonalem Bor ist auch bei sehr hohem Stickstoffüberschuß erst oberhalb von etwa 1100°C möglich.
- 2) Bei Temperaturen ab 1200°C bildet sich bei Molverhältnissen von $\text{BCl}_3 : \text{N}_2 = 1 : 13$ bis $1 : 2.5$ in 100proz. Ausbeute das I-tetragonale Gitter.
- 3) Bei Molverhältnissen von $\text{BCl}_3 : \text{N}_2 = 1 : 2.5$ bis $1 : 0.13$ bildet sich bei 1200°C die I-tetragonale Modifikation nur zusammen mit der β -rhomboedrischen und der II-tetragonalen Modifikation des Bors, wobei der Anteil des I-tetragonalen Gitters an der Gesamtabcheidung etwa proportional dem Molverhältnis $\text{N}_2 : \text{BCl}_3$ ist.
- 4) Bei einer Unterschreitung eines Molverhältnisses von $\text{N}_2 : \text{BCl}_3 \approx 0.1 : 1$ ist bei 1200°C eine Bildung I-tetragonaler Anteile in den Abscheidungen nicht mehr möglich.
- 5) Bei einer Erhöhung der Pyrolysetemperatur von 1200°C auf 1400°C steigen bei gleichen Molverhältnissen die Ausbeuten an I-tetragonalem Bor an, wobei Kristallgröße und Dichte ebenfalls zunehmen.

4.3.2 Abscheidung bei verschiedenen Substrattemperaturen

Die Versuche 13-21 hatten u.a. gezeigt, daß die Temperatur des BN-Substrats von großem Einfluß auf die Kristallinität und die Dichte des abgeschiedenen I-tetragonalen Bors war. Die Dichte stieg parallel mit der Versuchstemperatur von 2.42 auf 2.47 g/cm³ an. Dabei fiel auf, daß sämtliche Dichtewerte wesentlich über dem von A.W. Laubengayer (6) für das I-tetragonale Bor mitgeteilten Wert von 2.31 g/cm³ lagen. Ein Einbau von Stickstoffatomen in die Lücken der I-tetragonalen Elementarzelle war daher wahrscheinlich. Tatsächlich ergaben qualitative Analysen eine positive Reaktion auf Stickstoff. Feingepulverte Proben wurden dabei mit LiOH im Argonstrom auf 750°C erhitzt und das dabei freigesetzte NH₃ in einer Vorlage mit Neßlers Reagens nachgewiesen. In β -rhomboedrischem Bor, welches bei 1400°C auf BN abgeschieden worden war, konnte kein Stickstoff nachgewiesen werden. Der im I-tetragonalen Bor gefundene Stickstoff war also nicht durch Diffusion aus dem Substrat, sondern direkt aus der Gasphase eingebaut worden. In einer weiteren Versuchsreihe mußte nun der Einfluß der Substrattemperatur auf die Dichte und die Kristallinität des abgeschiedenen I-tetragonalen Gitters untersucht werden, wobei ein geeignetes Verfahren für die quantitative Bestimmung des Stickstoffs in den einzelnen Abscheidungen entwickelt werden mußte. Bei den Versuchen 22-29 wurden folgende Versuchsparameter konstant gehalten: Dampfdruck des BBr₃ = 68 Torr, Gesamtströmungsgeschwindigkeit N₂ + H₂ = 8 l/h, Molverhältnis BBr₃ : N₂ = 1 : 12. Diese Versuchsbedingungen garantierten entsprechend früheren Erfahrungen günstigste Aufwuchsbedingungen für das I-tetragonale Gitter des Bors.

Bei einer Pyrolysetemperatur von 950°C war auf einer sehr dünnen, metallisch glänzenden Schicht eine mattbraune, brüchige Abscheidung aus α - und β -rhomboedrischem Bor aufgewachsen (Versuch 22). Röntgen- und Dichteuntersuchungen der metallisch glänzenden Phase waren nicht möglich, da die Menge des abgeschiedenen Materials sehr klein war und eine vollständige mechanische Trennung von anhaftenden Teilchen der rotbraunen Mischphase nicht vollständig durchführbar war. Bei 1000°C (Versuch 23) wurde wiederum auf einer dünnen, metallisch-glänzenden Schicht eine rotbraune, brüchige Abscheidung aus α - und β -rhomboedrischem Bor mit einer Dichte von 2.37 bis 2.41 g/cm³ erhalten. Die Menge der metallisch-glänzenden Phase reichte aus, um sie als I-tetragonales Bor der Dichte 2.407 g/cm³ zu bestimmen. Ein völlig analoges Ergebnis wurde bei einer Pyrolysetemperatur von 1100°C erhalten (Versuch 24), nur die Dichte des I-tetragonalen Anteils der Abscheidung lag mit 2.41 g/cm³ geringfügig höher.

Bei einer Pyrolysetemperatur von 1150°C war eine feinkristalline Abscheidung von I-tetragonalem Bor mit nur noch sehr wenig aufgelagerter Mischphase aus α - und β -rhomboedrischem Bor entstanden. Die Dichte der rotbraunen Mischphase lag mit $2.33\text{--}2.38\text{ g/cm}^3$ niedriger als bei den vorhergehenden Versuchen. Mit einer Erhöhung der Pyrolysetemperatur fällt also der prozentuale Anteil des α -rhomboedrischen Bors in der Mischphase, da hier die Bildung des thermodynamisch stabileren β -rhomboedrischen Bors in den Vordergrund tritt. Die Menge des abgeschiedenen I-tetragonalen Anteils der Dichte 2.406 g/cm^3 reichte erstmals für eine quantitative Stickstoffbestimmung aus (Durchführung s. 5.9). Gefunden wurde ein N-Gehalt von 2.40 Gewichtsprozent, was einer analytischen Zusammensetzung B_{53}N entspricht. Wie an späterer Stelle erläutert werden wird (4.3.4) muß dieses neu aufgefundene tetragonale Bornitrid kristallchemisch korrekt als $\text{B}_{48}\text{B}_2\text{N}_{0.95}$ formuliert werden, womit ausgedrückt werden soll, daß die Elementarzelle vier B_{12} -Ikosaeder und zwei Einzelboratome enthält, wobei zusätzlich die Lagen $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ und $0, 0, \frac{1}{2}$ in der von Hoard gewählten Aufstellung statistisch zu 47,5% mit Stickstoffatomen besetzt sind. Bei einer Pyrolysetemperatur von 1200°C konnte eine völlig einheitliche Abscheidung von grobkristallinem I-tetragonalem Bor der Dichte 2.424 g/cm^3 erhalten werden (Versuch 27). Der Stickstoffgehalt wurde zu 3.24 Gewichtsprozent ermittelt, entsprechend einer analytischen Zusammensetzung B_{39}N . Die kristallchemische Formulierung dieses Bornitrids lautet $\text{B}_{48}\text{B}_2\text{N}_{1.30}$, entsprechend einer 65proz. statistischen Besetzung der Lagen $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ und $0, 0, \frac{1}{2}$ mit Stickstoffatomen. Abb. 12 zeigt eine einheitliche, grobkristalline Abscheidung von B_{39}N bei etwa 12facher Vergrößerung. Bei einer weiter erhöhten Temperatur von 1300°C wurde eine einheitliche, grobkristalline, blauschwarz glänzende Schicht erhalten (Versuch 28). Bei der höheren Pyrolysetemperatur waren mehr Einkristalle gebildet worden, deren Länge bis zu 1 mm reichte. Die Dichte der Abscheidung betrug 2.452 g/cm^3 , der prozentuale Stickstoffgehalt 4.27 Gewichtsprozent N. Dies entspricht einer analytischen Zusammensetzung B_{29}N , bzw. einer kristallchemischen Zusammensetzung $\text{B}_{48}\text{B}_2\text{N}_{1.72}$, entsprechend einer 86proz. statistischen Besetzung der betreffenden Lagen mit N-Atomen. Eine weitere Erhöhung der Pyrolysetemperatur auf 1400°C bei Konstanzhaltung aller übrigen Versuchsparameter ergab eine nochmalige Verbesserung der Kristallqualität. Senkrecht zur Oberfläche waren bis zu 2 mm lange blauschwarze Einkristalle von I-tetragonalem Bor der Dichte 2.46 g/cm^3 gewachsen (Versuch 29). Stickstoffbestimmungen ergaben einen N-Gehalt von 4.50 Gewichtsprozent. Das vorliegende tetragonale Bornitrid besitzt also die analytische Zusammensetzung $\text{B}_{27.5}\text{N}$.

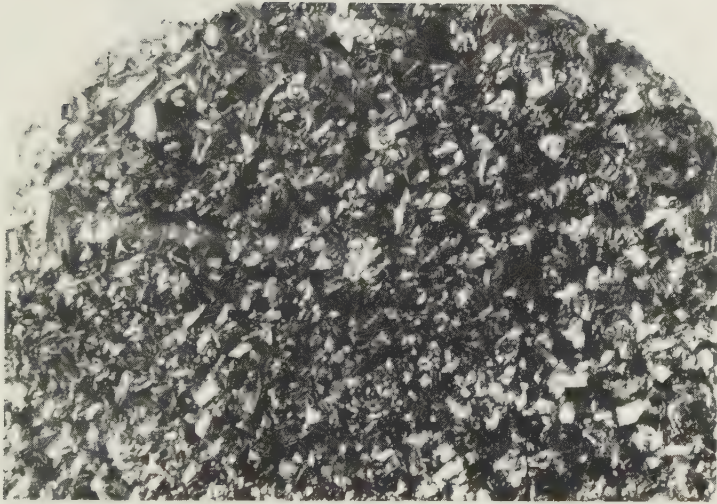


Abb. 12 Einheitliche grobkristalline Abscheidung von $B_{39}N$ (Versuch 27)
(Vergrößerung ca. 12fach)

Die kristallchemische Zusammensetzung lautet $B_{48}B_2N_{1.82}$, was einer 91proz. statistischen Besetzung der Lagen $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ und $0, 0, \frac{1}{2}$ mit Stickstoffatomen entspricht. Die Abbildungen 13 und 14 zeigen gut ausgebildete Einkristalle von $B_{27.5}N$ bei stärkerer Vergrößerung. Abb. 15 zeigt Whiskernester zwischen großen Einkristallen von I-tetragonalem Bor. Dabei erkennt man deutlich einige große blattförmige Whisker. Nach den bisherigen Erfahrungen war zu erwarten, daß bei noch höheren Pyrolysetemperaturen eine 100proz. Besetzung der betreffenden Gitterplätze mit N-Atomen erfolgen sollte. Bei einer Temperatur von $1500^{\circ}C$ (Versuch 30) setzte aber bereits die Reaktion von Stickstoff und Bor zu Bornitrid ein, welches auf der Oberfläche in weißen, büschelförmigen Whiskern abgeschieden worden war. Das abgeschiedene I-tetragonale Bor besaß eine Dichte von nur 2.44 g/cm^3 , dieser Wert ist aber vermutlich wegen geringer Anteile anhaftenden Bornitrids verfälscht. Eine Bestimmung des Stickstoffgehalts war wegen der gleichzeitigen Abscheidung von Bornitrid ebenfalls nicht möglich. Abb. 16 zeigt die bei Versuch 30 erhaltene Abscheidung mit den weißen BN-Büscheln auf der

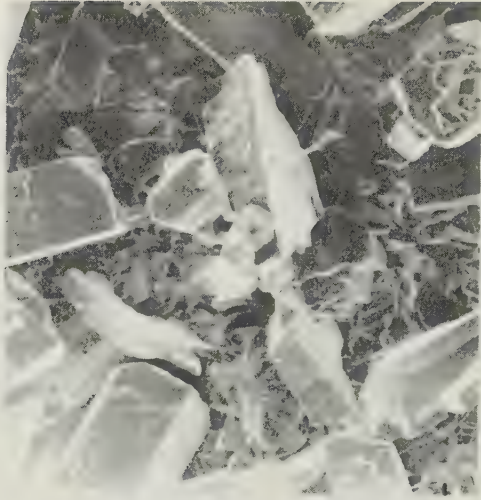


Abb. 13 Einkristalle von B_{27,5}N
(Versuch 29, Vergrößerung ca. 40fach)

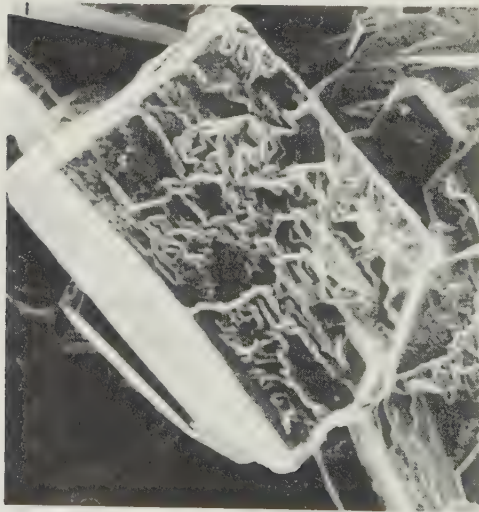


Abb. 14 Gut ausgebildeter Einkristall von B_{27,5}N
(Versuch 29, Vergrößerung ca. 120fach)



Abb. 15 Whiskernester und Blattwhisker von $B_{27,5}N$
(Versuch 29, Vergrößerung ca. 400fach)

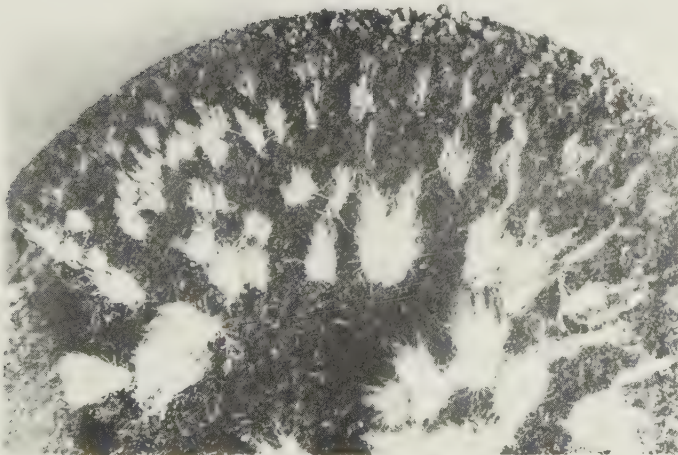


Abb. 16 Abscheidung von tetragonalem Bornitrid mit weißen Büscheln von BN
(Versuch 30, Vergrößerung ca. 12fach)

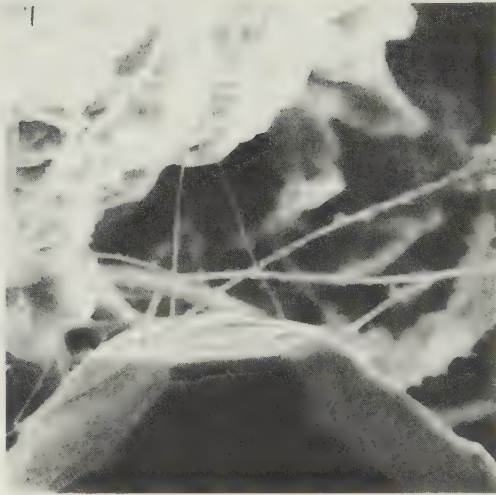


Abb. 17 Einkristall und Whisker von tetragonalem Bornitrid (Versuch 30)
(Vergrößerung ca. 750fach)

Oberfläche. Abb. 17 zeigt einen gut ausgebildeten Einkristall aus derselben Abscheidung in starker Vergrößerung, sowie einige Borwhisker. Die Bildung von Bor-Whiskern trat bei den Pyrolysen von $\text{BBr}_3\text{-N}_2\text{-H}_2$ erst bei Temperaturen ab 1400°C auf. Bemerkenswert ist, daß gelegentlich auch bei Temperaturen von 1400 und 1500°C kleine Anteile an rotbrauner Mischphase aus α - und β -rhomboedrischem Bor abgeschieden wurden. Zusammen mit dem β -rhomboedrischen Bor erfolgt also die Abscheidung der thermodynamisch instabilen α -rhomboedrischen Modifikation bei Temperaturen, die bis zu 300°C über dem Umwandlungspunkt α -rhomboedrisches Bor $\longrightarrow$ β -rhomboedrisches Bor liegen, ein Beweis für die Unhaltbarkeit der Umwandlungstemperatur $\alpha \longrightarrow \beta$ von 1200 nach (19).

Bei einer Pyrolysetemperatur von 1600°C wurde ein von $1 : 12$ auf $1 : 0.75$ reduziertes Molverhältnis $\text{BBr}_3 : \text{N}_2$ eingestellt, um die Bildung von BN zugunsten der Bildung von I-tetragonalem Bor zu unterdrücken (Versuch 31). Die erhaltene Abscheidung bestand aus fast reinem I-tetragonalem Bor und sehr wenig BN. Der Anteil an Stickstoff im

Synthesegas, welcher zu 100proz. Bildung des I-tetragonalen Gitters beigemischt werden muß, kann also umso kleiner sein, je höher die Pyrolysetemperatur ist. Während bei Temperaturen um 1200°C ein hoher Überschuß von Stickstoff notwendig ist, genügt bei 1600°C ein Molverhältnis von $\text{BBr}_3 : \text{N}_2 = 1 : 0,75$.

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Versuche 22-26 und 28-31 nochmals übersichtlich zusammengestellt. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß Dichte und Stickstoffgehalt der Abscheidungen mit der Pyrolysetemperatur ansteigen. Abb. 18 zeigt, daß beide Variablen bei etwa 1400°C einem Grenzwert zustreben. Dabei resultiert eine Phase der Zusammensetzung $\text{B}_{48}\text{B}_2\text{N}_{1,81}$, entsprechend einer etwa 90proz. statistischen Besetzung der beiden größten Gitterlücken in der Elementarzelle des I-tetragonalen Bor. Das hypothetische, stöchiometrische Bornitrid $\text{B}_{48}\text{B}_2\text{N}_2$ mit einer vollständigen Besetzung des Gitterlückensatzes konnte nicht realisiert werden, da bei der notwendigen weiteren Erhöhung der Pyrolysetemperatur die zusätzliche Bildung von BN einsetzte. Die untere Temperaturgrenze für die Bildung des I-tetragonalen Gitters lag bei 1050-1100°C. Zur einheitlichen Abscheidung von I-tetragonalem Gitter eignete sich aber nur der Temperaturbereich von 1200-1400°C. Unterhalb dieser Temperaturen fielen zusätzlich rotbraune Mischphasen von α - und β -rhomboedrischem Bor an, während bei höheren Temperaturen die störende Bildung von Bornitrid einsetzte.

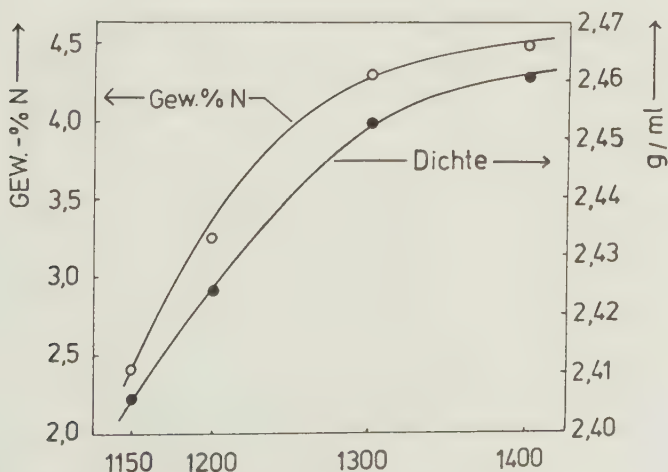


Abb. 18 Dichte und Stickstoffgehalt von $\text{B}_{48}\text{B}_2\text{N}_{0,95-1,81}$

Tabelle 1 Präparative und analytische Daten der in den Versuchen 22-26 und 28-31 dargestellten Phasen

Versuchsnummer	Versuchstemperatur	makroskopisches Aussehen	Gebildete Borphaser	Dichte (g/cm ³)	N-Gehalt (Gew.-%)	Analytische Zusammensetzung	Kristallchemische Zusammensetzung
22	950°C	rotbraune, brüchige Mischung	α - und β -rhomboedrisches Bor				
23	1000°C	dünne, metallisch-glänzende Schicht darauf rotbraune brüchige Mischung	I-tetragonales B α - und β -rhomboedrisches Bor	2,407 2,37-2,41			
24	1100°C	mikrokrist., metallisch glänzende Schicht, darauf rotbraune Mischung	I-tetrag. Bor α - und β -rhomboedrisches Bor	2,41 2,37-2,40			
25	1150°C	feinkristalline Abscheidung, darauf rotbraune Mischphase	I-tetrag. Bor α - und β -rhomboedrisches Bor	2,406 2,33-2,38	2,40	B ₅₁ N	B ₄₀ B ₂ N _{1,95}
26	1200°C	einheitlich, blauschwarz glänzend grobkristallin	I-tetragonales Bor	2,424	3,24	B ₃₉ N	B ₄₀ B ₂ N _{1,10}
28	1300°C	einheitlich blauschwarz glänzend mit Einkristallen	I-tetragonales Bor	2,452	4,27	B ₂₉ N	B ₄₀ B ₂ N _{1,72}
29	1400°C	blauschwarze, senkrecht zur Oberfläche gewachsene, bis zu 2 mm lange Einkr.	I-tetragonales Bor	2,46	4,50	B _{27,5} N	B ₄₀ B ₂ N _{1,81}
30	1500°C	blauschwarze Einkristalle, Borwhisker, BN-Büschel	I-tetragonales Bor; BN	2,44			
31	1600°C	blauschwarze Einkristalle, wenig weiße BN-Whisker	I-tetragonales Bor; wenig BN				

4.3.3 Die Gitterkonstanten der tetragonalen Bornitride $B_{48}B_2N_{1-2}$

Zur Untersuchung der Frage, ob durch den Einbau von Stickstoff eine Veränderung der Elementarzeldimensionen erfolgt, wurden von feingepulverten Proben der bei den Versuchen 24, 26, 28 und 29 erhaltenen Abscheidungen, welche bei Pyrolysetemperaturen von 1100, 1200, 1300 und 1400°C dargestellt worden waren, Guineeraufnahmen angefertigt wobei Gold als Eichsubstanz verwendet wurde. Die Aufnahmen wurden mit Hilfe eines Schnittmusterbogens für das tetragonale System indiziert. Die Berechnung der Gitterkonstanten erfolgte anschließend durch die Anwendung eines "least squares" Rechenprogrammes (102). Nach mehrfachen Korrekturen der Datensätze lagen die Fehler für die Gitterkonstanten a und c des tetragonalen Systems schließlich bei maximal $\pm 0.025 \text{ \AA}$ bzw. $\pm 0.015 \text{ \AA}$. Tabelle 2 zeigt die gefundenen Werte für die Gitterparameter a und c, sowie die daraus berechneten Elementarzellvolumina $V = a^2 \cdot c$. Ferner sind die theoretischen Dichten angegeben. Bei der Pyrolyse 24 konnte der N-Gehalt der Abscheidung nicht ermittelt werden, da nur wenige mg Substanz zur Verfügung standen. Der zur Berechnung der theoretischen Dichte notwendige prozentuale Stickstoffgehalt wurde daher aus Abb. 18 durch Extrapolation ermittelt. Die theoretischen Dichten für die Phasen $B_{48}B_2N_{\sim 0.5}$, $B_{48}B_2N_{1.72}$ und $B_{48}B_2N_{1.81}$ stimmen gut mit den gemessenen Dichten überein. Der Wert für $B_{48}B_2N_{1.30}$ liegt dagegen um mehr als 3% über dem gemessenen Dichtewert. Betrachtet man die Veränderung der Gitterkonstanten a und c mit wachsendem Einbau von Stickstoff, so stellt man fest, daß die a-Achse um etwa $\frac{1}{4}\%$ und die c-Achse um etwa $\frac{1}{2}\%$ verlängert wird, was zu einer Aufweitung des Elementarzellvolumens um 1.15% führt. Die Werte für die Phase $B_{48}B_2N_{1.30}$ fallen auch hier wieder aus dem allgemeinen Trend heraus.

Tabelle 2 Gitterkonstanten, Elementarzellvolumina und theoretische Dichten der tetragonalen Bornitride $B_{48}B_2N_{\sim 0.5}$ bis $B_{48}B_2N_{1.81}$

Pyrolysetemperatur	1100°C	1200°C	1300°C	1400°C
kristallchemische Zusammensetzung	$B_{48}B_2N_{0.5}$	$B_{48}B_2N_{1.30}$	$B_{48}B_2N_{1.72}$	$B_{48}B_2N_{1.81}$
a (Å)	8.637 ± 0.021	8.601 ± 0.016	8.660 ± 0.026	8.650 ± 0.017
c (Å)	5.102 ± 0.014	5.051 ± 0.009	5.112 ± 0.014	5.129 ± 0.011
$V_{El} (\text{\AA}^3)$	380.6 ± 2.9	373.7 ± 2.0	383.4 ± 3.3	385.0 ± 2.4
$d_{theor.} (g/cm^3)$	2.408	2.505	2.467	2.471

Insgesamt muß aber festgestellt werden, daß die aufgefundenen Veränderungen der Gitterparameter im Vergleich zu den absoluten Meßfehlern bei den angewandten Meßmethoden zu klein sind, um eine detaillierte Diskussion über die Abhängigkeit der Gitterparameter vom Grad des Stickstoffeinbaus zu ermöglichen. Folgende Schwierigkeiten traten bei den Berechnungen auf:

- 1) Bei einer definierten Pyrolysetemperatur sind auf der Abscheidungs Oberfläche immer gewisse, unvermeidliche Temperaturgradienten vorhanden. Dies führt zur gleichzeitigen Abscheidung verschiedener Phasen mit geringfügig unterschiedlichen N-Gehalten, was sich bei den Guineeraufnahmen in starken Reflexverbreiterungen bemerkbar macht.
- 2) Bei Temperaturen unter 1150°C ist der Anteil des I-tetragonalen Gitters an der Gesamtabscheidung so gering, daß keine Stickstoffanalysen durchgeführt werden können.
- 3) Die Dichtebestimmung nach der Schwebemethode liefert Werte, die auf $\pm 0.005 \text{ g/cm}^3$ genau sind. Dieser Fehler entspricht aber ca. 10% des Dichteintervalls von $2.405\text{--}2.46 \text{ g/cm}^3$, innerhalb dessen die Messungen durchgeführt werden müssen.

Von größerem Interesse sind vor allem die Gitterparameter des $\text{B}_{48}\text{B}_2\text{N}_{1.81}$ ($a = 8.65 \text{ \AA}$, $c = 5.13 \text{ \AA}$), da diese Phase dem hypothetischen, stöchiometrischen Bornitrid $\text{B}_{48}\text{B}_2\text{N}_2$ am nächsten kommt. Diese Werte für die Gitterparameter sind von K.H. Kossobutzki und G. Will (103) durch Vermessung an Einkristallen aus Versuch Nr. 29 bestätigt worden. Bei einem Vergleich mit den Gitterkonstanten anderer Derivate der I-tetragonalen Struktur fällt auf, daß die a-Achse extrem verkürzt ist, während die c-Achse merklich verlängert ist. Der Einbau von (annähernd) 2 Stickstoffatomen pro Elementarzelle führt also in der a-Richtung zu einer Kontraktion und in der c-Richtung zu einer Dehnung des Borgitters.

4.3.4 Die Kristallstruktur der Phase $\text{B}_{48}\text{B}_2\text{N}_{1.81}$

Die Strukturuntersuchungen an der Phase $\text{B}_{48}\text{B}_2\text{N}_{1.81}$ wurden in Zusammenarbeit mit Prof. G. Will, Bonn durchgeführt (104).

Unter dem Mikroskop wurden einige gut ausgebildete, längliche Einkristalle für Einkristallaufnahmen ausgewählt. Die verwendeten Exemplare waren etwa 0.1 bis 0.2 mm lang und wurden mittels Schwenkaufnahmen justiert. Drehkristallaufnahmen ergaben für die Drehachse c einen Wert von $5.18 \text{ \AA}$. Weissenberg-Aufnahmen der nullten bis zweiten Schichtlinie ergaben als serielle Bedingungen die Auslöschung aller Reflexe $hk0$ für

ungeradzahlige Summen $h + k$, und die Auslöschung aller Reflexe $0kl$ für ungeradzahlige Summen von $k + l$. Diese Bedingungen zeigten die Raumgruppe $P4_2/nm$ an.

Zur Strukturbestimmung wurde am Diffraktometer die nullte bis vierte Schichtlinie durch Drehung um die Achse (001) vermessen. Insgesamt wurden dabei die Intensitäten von etwa 770 voneinander unabhängigen Reflexen gemessen. Mit den erhaltenen Struktur-
faktoren wurde eine dreidimensionale Fouriersynthese gerechnet. Da die Elementar-
zellen von $B_{48}B_2N_{1,81}$ und $B_{48}B_2$ fast identisch sind, konnte zur Ermittlung der feineren
Unterschiede in den Strukturen eine Differenzfouriersynthese gerechnet werden, wobei
die Elektronendichte von 4 Ikosaedern subtrahiert wurde.

$$\Delta\rho = \rho_{B_{48}B_2N_{1,81}} - \rho_{B_{48}} = \sum_h \sum_k \sum_l (F_{B_{48}B_2N_{1,81}} - F_{B_{48}}) e^{-2\pi i(hx + ky + lz)}$$

Die Ikosaederatome besetzen die Atomlagen 16n und 8m der Raumgruppe 134 ($P4_2/nm$) je doppelt. Zusätzliche Elektronendichten finden sich in den Lagen 8i, 2a, 2b.

- | | | | |
|----|-----|-------|-----------------------------|
| 1) | 16n | B_1 | } 32 ikosaedrische Boratome |
| 2) | 16n | B_2 | |
| 3) | 8m | B_3 | } 16 ikosaedrische Boratome |
| 4) | 8m | B_4 | |
| 5) | 2a | B_5 | Einzelboratome |
| 6) | 8i | B_6 | Einzelboratome |
| 7) | 2b | N | Stickstoffatome |

Die weitere Strukturberechnung verlief über folgende Stufen:

- 1) Fouriersynthese mit den Atomen in den Lagen 1) bis 4) und 7)
- 2) Differenzfouriersynthese mit den Atomen in den Lagen 1) bis 4) und 7)
- 3) Fouriersynthese mit den Atomen in den Lagen 1) bis 7)
- 4) Differenzfouriersynthese mit den Atomen in den Lagen 1) bis 7)

Durch die zusätzliche Anwendung eines "least-squares"-Rechenverfahrens konnte schließlich ein R-Faktor von 6% erreicht werden. In Tabelle 3 sind die Positionen der gefundenen Einzelboratome und Stickstoffatome mit den entsprechenden Elektronen-
dichten angegeben.

Tabelle 3 Elektronendichten für die Atomlagen von Einzelboratomen und Stickstoffatomen im tetragonalen $B_{48}B_2N_{1,81}$

Atomlage	gefundene Gesamtelektronenzahl	Elektronen/ Platz
2a B_5	0.096	0.048
8i B_6	9.320	1.165
2b N	13.126	6.563

Die Kristallstruktur des tetragonalen $B_{48}B_2N_{1,81}$ läßt sich also folgendermaßen beschreiben: Die Zentren von vier fast regelmäßigen Ikosaedern besetzen in der von Hoard gewählten Aufstellung der Elementarzelle die Lagen 4e ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}; \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}; \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}; \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$). Die achtzählige Lage 8i (0,43;0;0) wird von insgesamt 1.86 Boratomen statistisch besetzt, entsprechend einer 93proz. Besetzung der beiden Lücken. 1.87 N-Atome besetzen statistisch die Lagen 2b (0,0, $\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$), was einer etwa 94proz. Besetzung dieser beiden Lücken entspricht. Zusätzliche Boratome sind in den Lagen 2a (0,0,0; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) eingebaut, wobei diese Positionen nur mit ca. 1% Bor statistisch besetzt sind. Die korrekte kristallchemische Formulierung der untersuchten Phase müßte nach den vorliegenden Ergebnissen $(B_{12})_4B_{1,86}B_{0,02}N_{1,87}$ lauten. Dieses Ergebnis steht in ausgezeichnete Übereinstimmung mit den chemischen Analysen.

4.3.5 Der Mechanismus des Stickstoffeinbaus in das Gitter des I-tetragonalen Bors

Bei allen durchgeführten Pyrolysen wurde amorphes BN als Substrat verwendet. Schied man auf dieser Unterlage elementares Bor unter Ausschluß von Stickstoff ab, so bildete sich niemals das I-tetragonale Bor, sondern nur alle anderen polymorphen Gitter des Bors, wobei die Art der Reaktionsprodukte durch die Einstellung der Substrattemperatur, des Dampfdrucks der gasförmigen Reaktanden, und der Strömungsgeschwindigkeit bestimmt wurde. Stickstoff-Kontrollanalysen derartiger Abscheidungen, welche auf BN als Substrat, aber unter Ausschluß von gasförmigem Stickstoff dargestellt worden waren, bewiesen die Abwesenheit von Stickstoff. Der Einbau des Stickstoffs verläuft also ausschließlich aus der Gasphase und nicht durch Eindiffusion aus dem Substrat. Dabei ist auch die Art der Heizung von großer Bedeutung. Bei 1150°C und direkter Widerstandsheizung konnte auf Tantaldraht bei Reaktionsbedingungen, die im Falle der indirekten Hochfrequenzheizung zur Bildung des I-tetragonalen Gitters geführt hatten, keine Induk-

tion dieser Phase festgestellt werden. Diese Erleichterung des Einbaus von Fremdatomen durch ein Hochfrequenzfeld wurde auch bei der Pyrolyse von Methan beobachtet. Während sich bei 1200°C auf direkt geheizten Tantaldrähten kein Kohlenstoff abscheidet, bildet sich auf Substratscheibchen, die im Hochfrequenzfeld auf über 1050°C erhitzt wurden, graphitischer Kohlenstoff (105). Für den Einbau des Stickstoffs gab es grundsätzlich zwei Möglichkeiten:

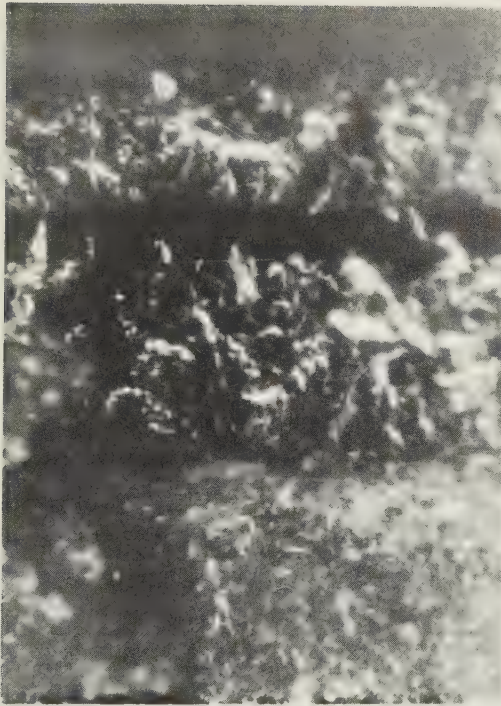
- 1) Einbau von Stickstoffatomen aus dem Dissoziationsgleichgewicht von molekularem Stickstoff $N_2 \rightleftharpoons 2 N$ (-226 kcal)
- 2) Bildung von -N-H-Spezies durch Hydrierung von molekularem Stickstoff und Abreaktion mit Borhalogenid zu -B-N- Spezies mit Bor-Stickstoff-Bindung, welche zusammen mit überschüssigen Boratomen bzw. bereits fertig ausgebildeten Ikosaedern zum Gitter des I-tetragonalen Bornitrids $B_{48}B_2N_x$ ($0.5 \leq x \leq 1.81$) kondensieren.

Beide Reaktionswege könnten über die Anhebung von Stickstoff- bzw. Wasserstoffmolekülen in angeregte Zustände durch die Einwirkung eines Hochfrequenzfeldes begünstigt werden. Der Einbau atomaren Stickstoffs nach 1) scheint aber wegen der extrem hohen Dissoziationsenergie des Stickstoffs selbst im Temperaturbereich um 1500°C unwahrscheinlich zu sein, da die Anzahl der im Gleichgewicht vorhandenen N-Atome verschwindend klein ist ($K_{1500^\circ C} \approx 10^{-21}$). Ein Versuch zum chemischen Nachweis von Ammoniak in Mischungen aus H_2 und N_2 im Kontakt mit β -rhomboedrischem Bor, welches im HF-Feld auf 800-1600°C erhitzt wurde, verlief bei niedrigen und hohen Strömungsgeschwindigkeiten negativ. Dieser Befund ließ aber nicht den Schluß zu, daß der Einbau von Stickstoff nicht über N-H-Spezies erfolgt, da in Gegenwart der sehr stark elektrophilen Borhalogenide selbst sehr kleine Gleichgewichtskonzentrationen an N-H-Spezies wirksam sein könnten, solange die Abfangreaktion viel schneller ist als die Zerfallsreaktion der -N-H- Komponente.

Bei einer Pyrolyse von BJ_3 in Gegenwart von Stickstoff, jedoch unter Ausschluß von Wasserstoff, wurde bei Reaktionsbedingungen, die im Falle der $BBr_3(BCl_3)-N_2-H_2$ -Systeme zur 100proz. Bildung des I-tetragonalen Gitters geführt hatten, ausschließlich amorphes Bor mit etwas mikrokristallinem α -rhomboedrischem Bor abgeschieden (Versuch 32). Wurde bei denselben Bedingungen Wasserstoff zugemischt (Reaktionssystem $BJ_3-N_2-H_2$), so bildete sich ausschließlich feinkristallines I-tetragonales Bor der Dichte 2.42-2.425 g/cm³ (Versuch 33). Obwohl man nicht annehmen darf, daß die

Keimbildungsvorgänge bei der Abscheidung von Bor aus BJ_3 einerseits und BBr_3 und BCl_3 andererseits völlig gleichartig sind, lassen die Ergebnisse doch den Schluß zu, daß der Einbau von Stickstoff über N-H-Spezies verläuft. Dabei kann nicht entschieden werden, welche Hydrierungsstufe des Stickstoffs (Diimin, Hydrazin oder Ammoniak) an der Reaktion beteiligt ist. Eine Untersuchung des Systems $\text{BBr}_3\text{-N}_2$ unter Ausschluß von Wasserstoff war bei den gegebenen apparativen Möglichkeiten nicht durchführbar, da das Gleichgewicht der Reaktion $\text{BBr}_3 \rightleftharpoons \text{B} + 1.5 \text{ Br}_2$ im interessierenden Temperaturbereich von 1000-1500°C noch zu weit auf der linken Seite der Gleichung liegt.

In der Literatur wurde verschiedentlich über die Bildung der I-tetragonalen Modifikation aus Borhalogeniden und Wasserstoff bei hohen Temperaturen berichtet. Nach Ergebnissen in unserem Arbeitskreis und den Untersuchungen in dieser Arbeit ist die Bildung des I-tetragonalen Gitters nur möglich, wenn stabilisierende Fremdatome - wie C oder N - eingebaut werden können. Die von A.W. Laubengayer (6) erstmals dargestellten Einkristalle von I-tetragonalem Bor besaßen eine Dichte von 2.31 g/cm^3 . Dieser Wert entsprach genau der theoretischen Dichte für eine Elementarzelle B_{48}B_2 . Ein durch N oder C induziertes Gitter des I-tetragonalen Bors besitzt aber nach unseren Erfahrungen mindestens eine Dichte von 2.38 g/cm^3 . Ein reines, fremdatomfreies I-tetragonales Gitter wäre nur durch epitaktisches Aufwachsen des reinen Gitters auf einem I-tetragonalen Borid $\text{B}_{48}\text{B}_2\text{E}_x$ (E = Fremdatom) möglich. Für den Fall des stickstoffinduzierten I-tetragonalen Bors wurde folgender Versuch durchgeführt. Bei einer 5stündigen Pyrolyse von $\text{BBr}_3\text{-N}_2\text{-H}_2$ wurde nach zwei Stunden die Stickstoffzufuhr abgestellt und nach einer weiteren Stunde wieder eingeschaltet. Abb. 19 zeigt deutlich, daß auf der BN-Unterlage eine aus 3 Schichten bestehende Abscheidung aufgewachsen ist. Die mittlere Schicht ist tiefschwarz glänzend und besteht aus amorphem Bor, während die beiden umgebenden Schichten aus I-tetragonalem Bor bestehen. Mißt man die Dicken der einzelnen Schichten aus, so verhalten sich die Durchmesser (von unten nach oben) wie $2.6 : 0.75 : 1.65$, während anhand der Pyrolysedaten ein Verhältnis von $2 : 1 : 2$ zu erwarten gewesen wäre. Dieses Ergebnis ist verständlich, wenn man berücksichtigt, daß nach dem Abschalten der Stickstoffzufuhr noch eine gewisse Zeit verstreichen wird, bis das zu pyrolysierende Gasgemisch völlig stickstofffrei ist, da die Durchtrittsgeschwindigkeit des Gasgemisches bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 4 l/h im Pyrolyserohr nur ca. $1\text{-}2 \text{ mm/sec}$ beträgt. Da dieser Verzögerungseffekt aber ebenso beim Einschalten des N_2 -Stromes auftreten wird, müßte insgesamt trotzdem mit einer einstündigen Abscheidung von amorphem Bor gerechnet werden. Die gemessene Dicke



Abscheidungssoberfläche

$B_{48}B_2N_x$

amorphes Bor

$B_{48}B_2N_x$

amorphes Bornitrid

Graphit

Abb. 19 Längsschnitt durch das in Versuch 27 dargestellte Abscheidungsprodukt (Vergrößerung 48fach). Eine dünne, schwarze Schicht von amorphem Bor ist von 2 Schichten aus tetragonalem Bornitrid $B_{48}B_2N_x$ umschlossen.

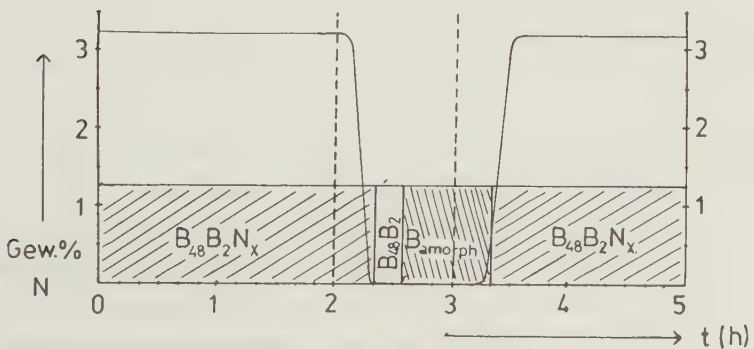


Abb. 20 Bildungsintervalle und (möglicher) Verlauf des prozentualen Stickstoffgehalts der einzelnen Schichten der Abscheidung aus Versuch 27.

der amorphen Borschicht entspricht aber nur einer Abscheidungsdauer von ca. 45 Min. Dies bedeutet, daß etwa 15 Min. epitaktisch reines I-tetragonales Bor $B_{48}B_2$ abgeschieden worden ist. Da die Gesamtdicke der Abscheidung ca. 1 mm beträgt, kann die Dicke dieser epitaxialen Schicht zu etwa $\frac{1}{20}$ mm abgeschätzt werden. Abb. 20 gibt den (wahrscheinlichen) Verlauf der Stickstoffkonzentration in der Abscheidung sowie die zeitlichen Bildungsintervalle der einzelnen Borschichten an. Weiterführende Untersuchungen über die epitaktische Bildung des reinen I-tetragonalen Bors wären nur unter Verwendung von LEED-Methoden sinnvoll.

4.4 Borabscheidungen in Gegenwart von elementarem Sauerstoff

4.4.1 Pyrolysen von BCl_3 - H_2 - O_2 -Gemischen auf BN als Substrat

Nach den positiven Ergebnissen in bezug auf den Einbau von Stickstoffatomen in das Grundgerüst des I-tetragonalen Bors erschienen weitere Untersuchungen über einen eventuellen analogen Einbau von Sauerstoffatomen durchaus erfolgversprechend zu sein. Die Elektronegativität des Sauerstoffs liegt mit 3.5 Pauling-Einheiten etwas höher als die des Stickstoffs mit 3.0 Pauling-Einheiten (93), während die Atomradien praktisch identisch sind (94). Der Platzbedarf beider Atomsorten innerhalb eines kovalenten Borgitters dürfte also von vergleichbarer Größe sein. Zur Einführung des Sauerstoffs in Borgitter bot sich als einzig verwendbare Spezies der elementare Sauerstoff selbst an, da sämtliche gasförmigen Oxide wie NO_2 , CO oder CO_2 wegen der bewiesenen Induktion des I-tetragonalen Gitters durch C bzw. N nicht verwendet werden konnten. Infolge der zusätzlichen Anwesenheit von Wasserstoff im System stellten die zu pyrolysierenden Gasgemische praktisch Knallgasgemische dar. Es wurden aber von vorneherein nur Gasgemische mit einem Molverhältnis von $H_2 : O_2 > 20 : 1$ verwendet, die unterhalb der Explosionsgrenze von 5 Volumenprozent Sauerstoff lagen (95). Höhere lokale Sauerstoffkonzentrationen wurden durch sorgfältige Durchmischung beider Gase in einem dem Pyrolyserohr vorgeschalteten Mischraum vermieden. Zum weiteren Schutz war die gesamte Apparatur mit einem engmaschigen Drahtnetz umgeben worden. Zur Dosierung des Sauerstoffs waren Rotameter wegen der benötigten sehr kleinen Strömungsgeschwindigkeiten nicht brauchbar, an ihrer Stelle wurden geeichte Blasenähler verwendet. Der Dampfdruck des BCl_3 (62.5 Torr) sowie die Wasserstoffströmungsgeschwindigkeit (10 l/h) waren bei allen Versuchen konstant, da diese Einstellungen entsprechend den bei früheren Versuchen gemachten Erfahrungen gute Aufwuchsbedingungen garantierten.

Bei einem Molverhältnis $\text{BCl}_3 : \text{O}_2 = 1 : 0.6$ und einer Pyrolysetemperatur von 1400°C (Versuch 34) war auf der Bornitrid-Unterlage eine einheitliche, milchig-weiße, amorphe Schicht von Boroxid aufgewachsen. An der Wand des Reaktionsrohres hatten sich größere Mengen glasiger Borsäure abgeschieden, die beim Abkühlen des Systems mit knisterndem Geräusch absprang. Das abgeschiedene, amorphe B_2O_3 besaß eine Dichte von 2.145 g/cm^3 , während kristallines B_2O_3 eine wesentlich höhere Dichte von 2.46 g/cm^3 (70) aufweist. Dieses Ergebnis dürfte durch folgende Einzelreaktionen zu erklären sein:

- 1) An der heißen Substratoberfläche erfolgt die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser
- 2) Das vorhandene Borhalogenid wird zu Borsäure hydrolysiert
- 3) Die gebildete Borsäure wird am glühenden BN-Scheibchen zu Boroxyd dehydratisiert

Eine mögliche Alternative zu diesem Reaktionsweg wäre, daß nur ein Teil des Sauerstoffs nach dem Schema 1) bis 3) abreagiert, während der restliche Teil bereits abgeschiedenes Bor zu Boroxyd oxydiert. Folglich wurde in weiteren Versuchen das Molverhältnis $\text{BCl}_3 : \text{O}_2$ erhöht. Bei einem Molverhältnis von $\text{BCl}_3 : \text{O}_2 = 1 : 0.36$, also einem nahezu halbierten Sauerstoffpartialdruck, wurde bei 1400°C eine fast einheitlich graue, metallisch glänzende Abscheidung erhalten, an der Oberfläche der Abscheidung waren aber immer noch vereinzelt weiße Körner von Boroxid festzustellen (Versuch 35). Das abgeschiedene Bor bestand einheitlich aus der β -rhomboedrischen Modifikation, mit einer Dichte von $2.33\text{--}2.335 \text{ g/cm}^3$. Eine weitere Absenkung des Sauerstoffpartialdrucks auf ein Molverhältnis von $\text{BCl}_3 : \text{O}_2 = 1 : 0.1$ ergab bei 1400°C eine fein- bis grobkristalline Abscheidung, die etwa zu gleichen Teilen aus β -rhomboedrischem Bor und Π -tetragonalem Bor bestand, aber ohne zusätzliche Abscheidung von Boroxid (Versuch 36). An der Quarzwand war wie bei den vorigen Versuchen Borsäure abgeschieden worden.

Bei den weiteren Versuchen wurde die Versuchstemperatur auf 1200°C abgesenkt, um eine Einschränkung der unerwünschten Reduktion des Sauerstoffs durch Wasserstoff zu erreichen. Eine Absenkung der Substrattemperatur ließ nämlich erwarten, daß diese Reaktion in geringerer Entfernung von der glühenden BN-Oberfläche stattfindet, wobei mehr Sauerstoffmoleküle pro Zeiteinheit die wachsenden Bor-Kristallkeime erreichen sollten, um einen Einfluß auf die Keimbildung auszuüben. Die bei erniedrigter Versuchstemperatur erhaltenen Abscheidungen entsprachen aber bis auf geringe Unterschiede den bei 1400°C erzielten Ergebnissen. So wurde bei einem Molverhältnis von

$\text{BCl}_3 : \text{O}_2 = 1 : 0.24$ und einer Pyrolysetemperatur von 1200°C ein Gemisch von β -rhomboedrischem Bor und II-tetragonalem Bor mit wenig Boroxid erhalten (Versuch 37), während bei einer Reduzierung des Sauerstoffanteils auf ein Molverhältnis von $\text{BCl}_3 : \text{O}_2 = 1 : 0.1$ eine boroxidfreie Abscheidung derselben Modifikationen beobachtet wurde (Versuch 38). Bemerkenswert ist nur, daß bei Konstanz aller übrigen Versuchsparameter der Anteil der II-tetragonalen Modifikation steigt, wenn der Anteil des Sauerstoffs im Gasgemisch abnimmt. Das bedeutet andererseits, daß durch wachsende prozentuale Anteile Sauerstoffgas im Pyrolysegemisch die β -rhomboedrische Modifikation des Bors induziert wird. Ob allerdings ein Einbau von Sauerstoff in die Gitterlücken des β -rhomboedrischen Bors erfolgt, konnte mit den zur Verfügung stehenden experimentellen Mitteln nicht entschieden werden.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß $\text{BCl}_3\text{-H}_2\text{-O}_2$ -Systeme nicht geeignet waren, um eine Einführung von Sauerstoffatomen in die I-tetragonale Struktur zu erreichen. Die oben diskutierte Reaktionsfolge schien sich bereits in zu großer Entfernung vom Ort der Bor-Keimbildung abzuspielen, so daß praktisch keine Sauerstoffatome bzw. -moleküle in die Keimbildungsvorgänge beim Aufbau des Gitters der I-tetragonalen Bormodifikation eingreifen konnten. Dies wäre aber offensichtlich notwendig, da einmal gebildetes Boroxid wegen seiner extrem hohen thermodynamischen Stabilität kaum in der Lage ist, als Sauerstofflieferant für abzuschheidende Borsuboxidphasen zu fungieren. Fortschritte waren also nur bei der Verwendung wasserstofffreier Systeme zu erwarten. Nach einem Vorversuch schied die Pyrolyse von Bortribromid unter Ausschluß von Wasserstoff aus, da das Reaktionsgleichgewicht selbst bei 1500°C noch sehr ungünstig liegt. Bei der Pyrolyse von BBr_3 an BN waren zwar braune Dämpfe des freien Broms aufgetreten, auf dem teilweise zerstörten BN-Substrat war aber keine Abscheidung von elementarem Bor zu erkennen. Prinzipiell ist die Zersetzung von BBr_3 ohne Wasserstoff möglich, wenn man nach C.W. Tobias (96) das Gleichgewicht durch Abfangen des Broms mit Quecksilber verschiebt. Dieses System war jedoch für die geplanten Versuche ungeeignet, da bei der erhöhten Temperatur ein Abfangen des Sauerstoffs unter Bildung von Quecksilberoxid angenommen werden muß. Folglich bot sich nur die Verwendung von BJ_3 als Borquelle an.

4.4.2 Pyrolysen von $\text{BJ}_3\text{-O}_2\text{-Ar}$ -Gemischen auf BN als Substrat

Die Verwendung von Bortriiodid anstelle von BCl_3 bzw. BBr_3 ermöglichte eine Sauerstoffdotierung unter Ausschluß von Wasserstoff. Das zum Transport des BJ_3 verwendete Argon konnte die Reaktionen chemisch nicht beeinflussen, war aber eventuell hinsichtlich kinetischer Effekte an der Substratoberfläche von Bedeutung. Die Strömungsgeschwindigkeit des Argons betrug bei allen Versuchen 6 l/h, die Temperatur des BJ_3 -Vorrats war konstant 100°C , was einem Dampfdruck von 40 Torr entspricht.

Bei einem Molverhältnis von $\text{BJ}_3 : \text{O}_2 = 1 : 0.66$ und einer Pyrolysetemperatur von 1200°C war der BN-Überzug zum größten Teil aboxydiert worden, an einer Stelle des Scheibchens hatte sich milchig-weißes Boroxid gebildet (Versuch 39). Der Anteil des Sauerstoffs mußte also reduziert werden. Bei einem Molverhältnis von $\text{BJ}_3 : \text{O}_2 = 1 : 0.33$, was einem halbierten O_2 -Anteil entsprach, wurde bei derselben Pyrolysetemperatur ausschließlich β -rhomboedrisches Bor abgeschieden, welches größtenteils in Gestalt blumenkohlartiger Auswüchse aufgewachsen war (Versuch 40). Ein analoger Versuch bei 1400°C lieferte ebenfalls ausschließlich β -rhomboedrisches Bor, diesmal allerdings in grobkristalliner Form (Versuch 41). Um ein Aboxidieren des BN-Überzuges zu vermeiden, wurde bei diesem und allen folgenden Versuchen der Sauerstoffstrom erst 2 Stunden nach Pyrolysebeginn eingeschaltet. Bei den Versuchen 39 bis 41 war aufgefallen, daß der auf 100°C geheizte BJ_3 -Dampf beim ersten Kontakt mit Sauerstoff weit oberhalb des Substrats teilweise zu einem gelblich-weißen Produkt abreagierte. Um dies zu vermeiden, wurde der Sauerstoff bei allen weiteren Versuchen dem zu pyrolysierenden Gasgemisch erst ca. 10 mm über der glühenden Substratoberfläche zugemischt. Die Turbulenz oberhalb des Substrats war im allgemeinen so stark, daß trotzdem noch eine ausreichende Durchmischung der Gase erfolgen konnte. Bei einer Pyrolysetemperatur von 1300°C und einem Molverhältnis von $\text{BJ}_3 : \text{O}_2 = 1 : 0.66$ war nur spurenweise Bor neben sehr viel glasigem B_2O_3 abgeschieden worden (Versuch 42). Offensichtlich war also der Hauptteil des in den ersten beiden Stunden der Pyrolyse abgeschiedenen reinen Bors oxidiert worden. Bei gleicher Temperatur, aber einem Molverhältnis von $\text{BJ}_3 : \text{O}_2 = 1 : 0.33$ wurde eine fein- bis grobkristalline Schicht von β -rhomboedrischem Bor abgeschieden, darauf war eine rotbraune, brüchige Mischung aus α - und β -rhomboedrischem Bor aufgewachsen (Versuch 43). Trotz der effektiveren Zuführung von Sauerstoff waren auch bei diesen Versuchen gelbliche Beschläge in Höhe des BN-Scheibchens entstanden. Es war also notwendig, eine noch intensivere Zumischung des

Sauerstoffs vorzunehmen. Zu diesem Zweck wurde dieselbe Menge Sauerstoff verdünnt mit 4 l/h Argon durch eine ca. 10 mm über der glühenden Substratoberfläche angebrachten Düse eingeblasen (Versuche 44 und 45). Die übrigen Versuchsparameter blieben konstant. Durch die erhöhte Konzentration des Sauerstoffs an der Abscheidungsfläche waren bei gleichem $\text{BJ}_3:\text{O}_2$ -Molverhältnis veränderte Produkte entstanden. In der Mitte des Scheibchens hatte sich glasiges Boroxid abgeschieden, während am Rande eine rotbraune Mischphase aus α - und β -rhomboedrischem Bor aufgewachsen war. Eine weitere Absenkung des O_2 -Anteils zu einem Molverhältnis $\text{BJ}_3 : \text{O}_2 = 1 : 0,16$ bei sonst gleicher Versuchsführung (Versuch 45) ergab eine gleichmäßige, graue, feinkristalline Abscheidung, welche β -rhomboedrisches Bor und II-tetragonales Bor nebeneinander enthielt. Wiederum war also durch eine Verringerung des O_2 -Anteils die Bildung der II-tetragonalen Modifikation gefördert worden bzw. die Induktion der β -rhomboedrischen Phase behindert worden.

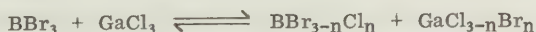
Zusammenfassend läßt sich sagen, daß auch im wasserstofffreien System $\text{BJ}_3\text{-O}_2\text{-Ar}$ in keinem Falle eine Induktion der I-tetragonalen Phase des Bors beobachtet werden konnte. Auch das in der Literatur beschriebene $\text{B}_{6,6}\text{O}$ war bei keinem der Versuche gebildet worden. Als einzige Bor-Sauerstoff-Phase war stets das B_2O_3 erhalten worden, dessen Anteil parallel mit dem Sauerstoffpartialdruck und der Reaktionstemperatur anstieg. Bei konstantem O_2 -Anteil in der Gasphase stieg der Anteil an B_2O_3 in dem Maße, wie eine außerhalb der Glühzone stattfindende Abreaktion des BJ_3 mit Sauerstoff zu gelblich-weißen Produkten vermieden werden konnte. Bei abnehmendem O_2 -Partialdruck und niedrigeren Reaktionstemperaturen gewann die Abscheidung von II-tetragonalem Bor gegenüber der β -rhomboedrischen Phase des Bors an Bedeutung. Eine Interpretation dieser Versuchsergebnisse erfolgt an späterer Stelle (Abschn. 4.7).

Bei der Pulverisierung des I-tetragonalen Bornitrids $\text{B}_{48}\text{B}_2\text{N}_2$ im Diamantmörser war das pulverisierte Material manchmal nicht mehr metallisch grau, sondern hatte mitunter einen dunkelrotbraunen Farbton angenommen. Guineeraufnahmen dieses Pulvers zeigten stets einige Linien, die nicht tetragonal indiziert werden konnten. Da das mechanische Zerkleinern praktisch an der Luft erfolgt und mit einer starken lokalen Wärmeentwicklung gerechnet werden muß, ist es wahrscheinlich, daß an den Kornoberflächen ein Borsuboxid gebildet wurde. Die ausgesonderten, zusätzlichen Debye-Scherrer-Linien konnten aber nicht der bekannten Phase $\text{B}_{6,6}\text{O}$ zugeordnet werden.

4.5 Pyrolysen von BBr_3 - GaCl_3 - H_2 -Gemischen auf BN als Substrat

Nach der Durchführung von Untersuchungen über den Einbau von Nichtmetallatomen in kovalente Borgitter war es interessant, auch gewisse Metallatome auf ihre Einbaufähigkeit zu prüfen, um gewisse Auswahlprinzipien für den Einbau von Fremdatomen zu bekommen. Aus der Literatur sind genügend Beispiele bekannt, daß Metallatome unter Erhaltung des Grundgerüsts in elementare Bormodifikationen eingebaut werden können, wie z.B. der Einbau von Be, Ni oder Zn in die Gitterlücken des I-tetragonalen Bors zeigt, wobei im Grenzfall der vollständigen Besetzung eines Satzes gleichwertiger Lücken die Boride $\text{Be}_4(\text{B}_{12})_4$ (31), $\text{Ni}_2\text{B}_2(\text{B}_{12})_4$ (30) und $\text{Zn}_2\text{B}_2(\text{B}_{12})_4$ (37) gebildet werden. Da die meisten binären Metallboridsysteme sehr sorgfältig untersucht worden sind, wurden nur solche Metalle ausgewählt, bei welchen in der Literatur bisher keine Boride beschrieben worden waren, oder bei welchen widersprüchliche Veröffentlichungen in Bezug auf die Existenz eines bestimmten Borids existieren. Derartige Verhältnisse treffen für die binären Systeme B - Ga und B - Ge zu (s. 2.2.7 u. 2.2.8). In erster Linie sollte dabei untersucht werden, ob durch Dotierung mit Gallium- oder Germanium-halogeniden bei der Pyrolyse gasförmiger Borhalogenide die Bildung des I-tetragonalen Gitters induziert werden würde. Weiterhin war die Auffindung neuer, bisher unbekannter Boride dieser Metalle durchaus möglich, da beide Systeme bisher kaum untersucht worden waren. Im Gegensatz zum Stickstoff oder Sauerstoff besitzen diese Elemente wesentlich geringere Elektronegativitäten, die sogar noch unter dem Wert des Bors liegen. Andererseits sind ihre Atomradien wesentlich größer, so daß nur die Besetzung sehr voluminöser Gitterlücken möglich ist.

Im System Bor-Gallium bot sich als Galliumlieferant ausschließlich das GaCl_3 an, da dies im Vergleich zum GaBr_3 noch einen hinreichend großen Dampfdruck besitzt. Für die Verwendung im strömenden System mußte aber auch bereits das GaCl_3 in einer völlig heizbaren Apparatur eingesetzt werden, da es erst über ca. 80°C brauchbare Dampfdrucke aufweist. Dabei waren wegen der hohen chemischen Aggressivität des Galliumtrichlorids gewisse apparative Probleme zu überwinden. Als Borlieferant wurde das in sehr hoher Reinheit erhältliche BBr_3 bevorzugt, obwohl dabei Austauschreaktionen des Typs



mit $n = 1, 2, 3$ in Kauf genommen werden mußten.

Nach R. Jacques (97) liefert die Reduktion von Galliumtrichlorid mit Wasserstoff im Temperaturbereich von 1000-1300°C brauchbare Ausbeuten an metallischem Gallium. Die chemischen Vorgänge bei dieser Reduktion sind etwas kompliziert, da die Freisetzung von Gallium nicht nur über die direkte Reduktion des Trichlorids, sondern auch über Disproportionierungsreaktionen des Mono- und Dichlorids erfolgt (98). Wegen des zusätzlichen Einflusses von Austauschreaktionen durch die gleichzeitige Anwesenheit von BBr_3 im System war eine Abschätzung der Ausbeute an metallischem Gallium in Abhängigkeit von der Temperatur nur grob qualitativ möglich.

Bei allen Pyrolyseversuchen fiel auf, daß der größte Teil des GaCl_3 unzersetzt (oder als Dichlorid) im unteren Teil des Pyrolyserohres wieder auskristallisierte, so daß die an der Substratoberfläche tatsächlich abgeschiedenen Molverhältnisse B : Ga wesentlich höher waren als die aus den Dampfdrucken der Trichloride berechneten Molverhältnisse.

In einer ersten Versuchsreihe wurde das Molverhältnis $\text{BBr}_3 : \text{GaCl}_3$ durch die Einstellung verschiedener GaCl_3 -Dampfdrucke variiert, wobei die Pyrolysetemperatur bei allen Versuchen konstant auf 1300°C gehalten wurde. Bei einem Molverhältnis von $\text{BBr}_3 : \text{GaCl}_3 = 24 : 1$ wurde eine uneinheitliche Abscheidung erhalten, die neben großen, warzenförmigen Auswüchsen von β -rhomboedrischem Bor helle, silbrig glänzende Bereiche von II-tetragonalem Bor enthielt (Versuch 46). Bei einem Molverhältnis von $\text{BBr}_3 : \text{GaCl}_3 = 16 : 1$, also einem höheren Galliumchloridanteil im Pyrolysegemisch, wurde ausschließlich β -rhomboedrisches Bor abgeschieden (Versuch 47). Eine weitere Erhöhung des GaCl_3 -partialdrucks bei einem Molverhältnis von $\text{BBr}_3 : \text{GaCl}_3 = 8 : 1$ (Versuch 48) ergab wiederum Abscheidungsprodukte, die den bei Versuch 46 erhaltenen Ergebnissen entsprachen. Bei einer weiteren Erhöhung des GaCl_3 -Anteils durch Einstellung eines Molverhältnisses von 5 : 1 wurde ein Produkt erhalten, welches außer einigen wenigen warzenförmigen Erhebungen von β -rhomboedrischem Bor fast ausschließlich aus II-tetragonalem Bor bestand (Versuch 49). Bei einem Molverhältnis von $\text{BBr}_3 : \text{GaCl}_3 = 2 : 1$ wurde dagegen wiederum eine 100proz. Abscheidung von β -rhomboedrischem Bor erhalten (Versuch 50).

Bei einer Pyrolysetemperatur von 1300°C und wachsendem Anteil von GaCl_3 im Pyrolysegemisch waren also stets nur zwei Modifikationen des elementaren Bors entstanden: das β -rhomboedrische Bor und das II-tetragonale Bor, wobei kein klarer Zusammenhang zwischen den Mischungsverhältnissen beider Modifikationen und den entsprechenden

Galliumchlorid-Partialdrucken zu existieren scheint. Zumindest wurde bei zwei Versuchen (Versuche 47 und 50) eine ausschließliche Abscheidung von β -rhomboedrischem Bor beobachtet. Scheinbar begünstigte die Anwesenheit von GaCl_3 die Induktion der β -rhomboedrischen Struktur. Dieses Ergebnis muß aber mit größter Skepsis betrachtet werden, da gerade bei diesen Versuchen der Einfluß von Verunreinigungen sehr hoch sein konnte. Bedingt durch die schlechte Reduzierbarkeit des GaCl_3 können geringe Verunreinigungen dieser Substanz mit einem wesentlich höheren prozentualen Anteil in den abzuscheidenden Festkörper eingebaut werden als ihrem Gehalt in der GaCl_3 -Dampfphase entspricht. Dies gilt natürlich nur für solche Fälle, in welchen die Fremdatome in solchen chemischen Verbindungen vorliegen, die wesentlich leichter reduziert werden können als das GaCl_3 selbst. In keinem Falle wurde bei 1300°C die Bildung der I-tetragonalen Phase des Bors durch die Anwesenheit von Ga-Atomen in der Dampfphase induziert.

Bei den weiteren Versuchen wurde bei niedrigeren Temperaturen pyrolysiert, wobei relativ hohe GaCl_3 -Konzentrationen eingestellt wurden. Bei 1100°C und einem Molverhältnis von $\text{BBr}_3 : \text{GaCl}_3 = 2 : 1$ wurde eine uneinheitliche Abscheidung erhalten, die zu etwa gleichen Anteilen aus β -rhomboedrischem Bor und II-tetragonalem Bor bestand (Versuch 51). Durch die Absenkung der Pyrolysetemperatur war also gegenüber Versuch 50 der Anteil an II-tetragonalem Bor erhöht worden. Dieses Ergebnis entspricht völlig den Verhältnissen bei der GaCl_3 -freien Pyrolyse von BBr_3 . Bei einer auf 1000°C erniedrigten Pyrolysetemperatur wurde bei Konstanzhaltung aller übrigen Versuchsparameter ein überraschendes Ergebnis erhalten. Unter grauen Kuppen von mikrokristallinem β -rhomboedrischem Bor der Dichte 2.34 g/cm^3 war eine metallisch glänzende Schicht von I-tetragonalem Bor mit der Dichte 2.41 g/cm^3 abgeschieden worden (Versuch 52, s. Abb. 21). Bei dieser Phase konnte es sich unmöglich um ein Galliumderivat des I-tetragonalen Bors handeln, da bereits ein Einbau von nur 1 Galliumatom pro Elementarzelle eine wesentlich höhere Dichte ergeben würde. Da das ursprünglich farblose GaCl_3 im Verlauf der Versuchsreihe eine graue Färbung angenommen hatte, lag die Vermutung nahe, daß eine Kontamination durch Kohlenstoff erfolgt war. Eine C-Analyse des feingepulverten Materials nach dem Verfahren von I. Hinz und H. Wirth (99) ergab einen Kohlenstoffgehalt von $3.0 \pm 0.2 \text{ Gew.}\%$. Es hatte sich also ein I-tetragonales Borcarbid der ungefähren Zusammensetzung $\text{B}_{48}\text{B}_2\text{C}_{1.5}$ gebildet. Eine Überprüfung der Apparatur zeigte, daß die Teflonhähne des GaCl_3 -Vorratsgefäßes stark angegriffen waren.

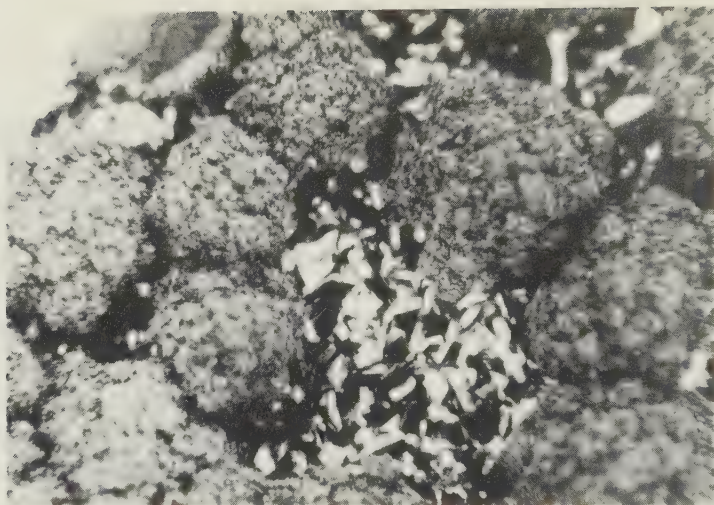


Abb. 21 Warzenförmige Erhebungen von β -rhomboedrischem Bor; darunter feinkristallines I-tetragonales Bor (Versuch 52, Vergrößerung 48fach)

Bei Temperaturen um 100°C ist also Teflon nicht stabil gegen Galliumtrichlorid. Eine sinnvolle Apparatur zur Zersetzung von GaCl_3 müßte also auf Hähne und Schliffverbindungen völlig verzichten, da nur bei diesen Bedingungen unter garantiertem Ausschluß von Fremdatomen gearbeitet werden kann.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß bei der Pyrolyse von GaCl_3 - BBr_3 -Gemischen auch bei 1000 - 1100°C unter den oben angegebenen Reaktionsbedingungen nur das β -rhomboedrische Bor und das II-tetragonale Bor gebildet wurden. Die Anwesenheit von Galliumatomen während der Pyrolyse von BBr_3 war also bei verschiedenen Temperaturen und bei verschiedenen Molverhältnissen praktisch ohne Einfluß auf die Bildung von Modifikationen des elementaren Bors. Die in der Literatur beschriebene Phase GaB_{12} (51), deren Existenz bereits von F. Wald (52) in Frage gestellt wurde, konnte auch bei diesen Untersuchungen nicht dargestellt werden.

4.6 Pyrolysen von BBr_3 - GeBr_4 - H_2 -Gemischen auf BN als Substrat

Ähnliche Überlegungen, wie sie zur Untersuchung des Systems Bor-Gallium führten, waren auch für das System Bor-Germanium von Bedeutung. Bis zum Jahre 1970 waren nur wenige Arbeiten über dieses binäre System veröffentlicht worden, in welchen übereinstimmend über die Nichtexistenz von Germaniumboriden berichtet worden war.

Trotzdem war eine Untersuchung des borreichen Teils des Systems von Interesse, da eine Induktion diskreter Bormodifikationen durch die Anwesenheit von Germanium beim pyrolytischen Aufwachs Vorgang möglich erschien. Modifikationen elementaren Bors wie das β -rhomboedrische und das I-tetragonale Bor werden in der Literatur allzu leichtfertig als "reines Bor" angesehen, wogegen durch die Untersuchungen in dieser Arbeit deren Boridcharakter gesichert oder wenigstens wahrscheinlich gemacht wurde.

Für das als Germaniumlieferant dienende GeBr_4 mußte zuerst die untere Temperaturgrenze für die Reduktion zum Metall ermittelt werden. Hierzu wurde dampfförmiges GeBr_4 mit Wasserstoff am glühenden BN-Substrat reduziert, wobei die Temperatur, beginnend mit 700°C , schrittweise gesteigert wurde. Bei 850°C machte sich das Einsetzen der Reduktionsreaktion durch das Auftreten eines grauen Metallspiegels am Pyrolyserohr bemerkbar (Versuch 54). Bei etwas höheren Temperaturen konnte also mit einer ausreichenden Abscheidung metallischen Germaniums im Gleichgewicht gerechnet werden. Die benötigten Anteile von BBr_3 bzw. GeBr_4 im Synthesegas konnten durch Variation des Dampfdrucks und der Wasserstoffströmungsgeschwindigkeiten genau eingestellt werden.

Bei den ersten Versuchen (Versuche 55-57) wurde die Temperatur auf 1200°C eingestellt, die Gesamtströmungsgeschwindigkeit betrug maximal 10 l/h. Die ganze Pyrolyseapparatur wurde auf eine Temperatur geheizt, die jeweils ca. 10 - 20° über der Temperatur des GeBr_4 -Vorrats lag, um eine Kondensation von GeBr_4 in kälteren Teilen der Apparatur zu vermeiden. Bei einem Molverhältnis von $\text{BBr}_3 : \text{GeBr}_4 = 10 : 1$ wurde eine äußerlich uneinheitliche Abscheidung erhalten, welche aber ausschließlich aus β -rhomboedrischem Bor unterschiedlicher Kristallinität bestand (Versuch 55). Bei einem Molverhältnis von $\text{BBr}_3 : \text{GeBr}_4 = 5 : 1$, entsprechend einem verdoppelten Einsatz an GeBr_4 , wurde ebenfalls ausschließlich β -rhomboedrisches Bor abgeschieden (Versuch 56). Bei einem weiter erhöhten Anteil von GeBr_4 im Pyrolysegemisch, entsprechend einem Molverhältnis von $\text{BBr}_3 : \text{GeBr}_4 = 2 : 1$ wurde erstmals eine einheitliche, hell-silbrig glänzende Schicht erhalten (Versuch 57). Debye-Scherrer-Aufnahmen

dieser Schicht zeigten neben den Linien des β -rhomboedrischen Bors schwache Linien des kubischen Germaniumgitters. Es war also ein mechanisch nicht trennbares Gemisch von viel β -rhomboedrischem Bor mit wenig metallischem Germanium abgeschieden worden. Eine Pyrolyse desselben Gasgemisches bei 1000°C , also einer um 200°C niedrigeren Temperatur (Versuch 58) ergab eine graue Abscheidung mit warzenförmigen Auswüchsen, welche ebenfalls aus β -rhomboedrischem Bor und Germanium bestand. Die Dichte dieses Materials lag aber mit $2.37\text{--}2.39\text{ g/cm}^3$ deutlich höher als die Dichte des bei 1200°C erhaltenen Produkts mit 2.334 g/cm^3 . Die Löslichkeit von Germanium in β -rhomboedrischem Bor scheint also mit steigender Temperatur abzunehmen. Bei einer Pyrolysetemperatur von 1000°C und einem nochmals erhöhten Anteil von GeBr_4 im Synthesegas (Molverhältnis $\text{BBr}_3 : \text{GeBr}_4 = 1 : 1$) wurde eine metallisch-glänzende, spröde Abscheidung erhalten, die aus einem mechanisch nicht trennbaren Gemisch von II-tetragonalem Bor und Germanium bestand (Versuch 59). Die Dichte dieser Abscheidung lag bei $2.42\text{--}2.435\text{ g/cm}^3$, was einem Germaniumanteil dieses mikrokristallinen Gemenges von ca. 2.5 Gew.% entspricht. Das Auftreten des II-tetragonalen Bors in Gegenwart hoher Germaniumkonzentrationen ist überraschend, da im allgemeinen bei ansteigendem Fremdatomgehalt im Pyrolysegemisch die Bildung der β -rhomboedrischen Struktur begünstigt ist. Dies ist vielleicht damit zu erklären, daß aus dem bei den Abscheidungstemperaturen in flüssiger Form vorliegenden Germanium bevorzugt Kristallkeime des II-tetragonalen Gitters wachsen können, wenn störende Verunreinigungen wie z.B. C, N oder O in der flüssigen Phase gelöst bleiben.

Bei einem Molverhältnis von $\text{BBr}_3 : \text{GeBr}_4 = 1 : 1$ und einer Pyrolysetemperatur von 900°C , also wenig unterhalb des Schmelzpunktes von Germanium (934.5°C) wurde eine etwas uneinheitliche Abscheidung erhalten, welche aus einer Mischphase von β -rhomboedrischem Bor mit Germanium bestand (Versuch 60). Die Bildung des β -rhomboedrischen Gitters bei einer derartig niedrigen Temperatur und ohne gleichzeitige Abscheidung der α -rhomboedrischen Form war überraschend und deutet darauf hin, daß die Aktivierungsenergie für die Keimbildung von β -rhomboedrischem Bor durch die Anwesenheit von Germanium gesenkt wurde. Dieser Effekt, daß durch den Zusatz von Fremdatomen der Bildungsbereich des β -rhomboedrischen Bors zu tiefen Temperaturen hin erweitert wird, wurde bereits bei den Dotierungsversuchen mit Sauerstoff, Stickstoff und Gallium beobachtet. Im Temperaturbereich von $900\text{--}1000^{\circ}\text{C}$ werden sonst bei der Pyrolyse reiner Borhalogenide nur das amorphe und das α -rhomboedrische Bor abgeschieden, mitunter tritt bei diesen Temperaturen die bräunlichrote Mischphase

aus α - und β -rhomboedrischem Bor auf.

Weiterhin sehr interessant ist auch das Auftreten von Whiskerwachstum bei Versuch 60. Röntgenographisch konnte trotz sehr langer Belichtungszeiten nicht entschieden werden, ob es sich um Germanium- oder Borwhisker handelte. Da die wirkliche Temperatur eines Glühkörpers im allgemeinen höher ist als die mit dem Mikrostrahlungs-pyrometer gemessene Strahlungstemperatur, dürfte aber die Pyrolysetemperatur bei diesem Versuch über der Schmelztemperatur des Germaniums gelegen haben. Außerdem müßte der Schmelzpunkt von Germanium nach der Aufnahme von gelöstem Bor niedriger liegen als der des reinen Metalls. Bei den beobachteten Whiskern handelt es sich also ohne Zweifel um Borwhisker. Die Abbildungen 22 bis 25 zeigen deutlich, daß diese Whisker trotz starker Vergrößerung keine Kristallflächen aufweisen. Die Wachstumsformen der entstandenen Whisker waren dabei recht unterschiedlich. Abb. 22 zeigt eine Gruppe von geraden, parallel zueinander gewachsenen Whiskern, während Abb. 23 eine Whiskergruppe zeigt, deren oberste Spitzen alle verdickt sind. Diese Erscheinung weist auf einen VLS-Mechanismus hin (100), wobei im vorliegenden Fall offensichtlich das flüssige Germanium als Lösungsphase fungierte. In der Abb. 24 erkennt man gut die Wachstumsebenen der Whisker senkrecht zur Wachstumsrichtung. Abb. 25 zeigt schließlich eine stark vergrößerte Whiskerspitze mit Verzwilligung parallel zur Wachstumsrichtung.

Bei einem Vergleich der Debye-Scherrer-Linien für das in den Versuchen 57-60 abge-schiedene Germanium fällt auf, daß eine Gitteraufweitung des Germaniums bis über 2% stattgefunden hat. Dies bedeutet, daß der Einbau des Bors in das Gitter des Germaniums nicht über einen Ersatz von Ge-Atomen verläuft, sondern daß die Boratome in Lücken des Gitters eingebaut werden, wobei dieses aufgeweitet wird. Dieses Ergebnis steht nicht in Übereinstimmung mit Berichten von L.R. Bidwell (56). Der Autor behauptet, daß die Aufnahme des Bors unter Bildung von Substitutionsmischkristallen erfolgt, wobei eine geringfügige Kontraktion des Gitters eintritt. Tabelle 4 zeigt die bei ver-schiedenen Versuchen erhaltenen Gitteraufweitungen der kubischen Elementarzelle des Germaniums.

Tabelle 4 Aufweitung des Gitters von Ge beim Einbau von Bor

Germanium- probe	$\bar{a}$ ($\text{\AA}$)	V ($\bar{a}^3$)	prozentuale Gitteraufweitung
Ge techn. 99,99%	5,6295	178,41	-
Versuch 58	5,6407	179,47	0,59%
Versuch 59	5,6605	181,34	1,64%
Versuch 57	5,6663	181,93	1,97%
Versuch 60	5,6702	182,28	2,16%

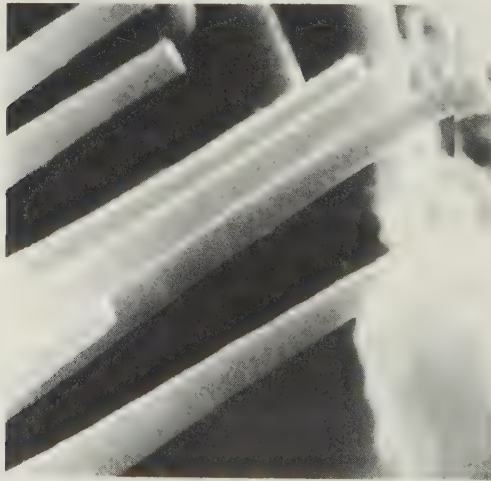


Abb. 22 Gerade, parallel zueinander gewachsene Whisker
(Versuch 60, Vergrößerung ca. 1800fach)



Abb. 23 Kugelförmige Verdickungen auf Whiskerspitzen
(Versuch 60, Vergrößerung ca. 300fach)

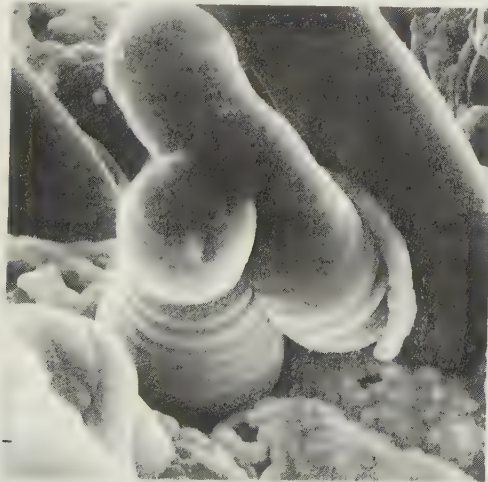


Abb. 24 Whisker mit Wachstumsringen
(Versuch 60, Vergrößerung ca. 600fach)



Abb. 25 Whiskerspitze mit Zwillingssebene parallel zur Wachstumsrichtung
(Versuch 60, Vergrößerung ca. 1800fach)

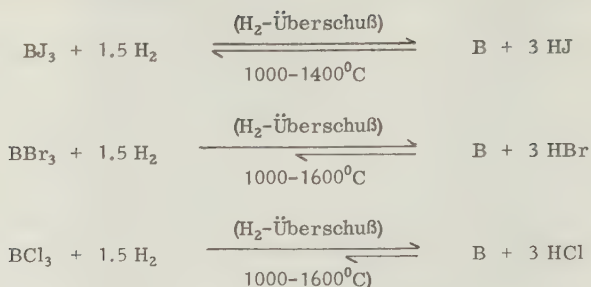
Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß bei der Pyrolyse von $\text{BBr}_3\text{-GeBr}_4\text{-H}_2$ -Gemischen bei verschiedenen Molverhältnissen und Pyrolysetemperaturen neben elementarem Germanium stets nur die β -rhomboedrische Modifikation des Bors gebildet wurde; nur in einem Falle, bei einem relativ hohen GeBr_4 -Partialdruck, entstand die II-tetragonale Modifikation, und zwar ohne zusätzliche Abscheidung von β -rhomboedrischem Bor. Die I-tetragonale Modifikation des Bors war in keinem Fall entstanden, eine Stabilisierung dieses Borgitters durch den Einbau von Germaniumatomen ist also nach den vorliegenden Ergebnissen nicht möglich. Die Dichten der Mischphasen β -rhomboedrisches Bor/Germanium stiegen mit wachsendem GeBr_4 -Anteil im Synthesegas und fallender Pyrolysetemperatur an. Die Aufnahme des Bors in das Gitter des Germaniums erfolgt unter Gitteraufweitung. Whiskerbildung wurde nur bei einer Pyrolysetemperatur von 900°C und sehr hohem prozentualen Germaniumanteil im Synthesegas beobachtet.

4.7 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

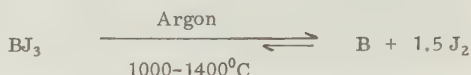
Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Bildung von amorphem und verschiedenen kristallisiertem Bor bei Gegenwart kleiner Mengen an Fremdatomen durch chemische Reaktion aus der Gasphase. Dabei interessierte in erster Linie der Einfluß gasförmigen Stickstoffs bzw. Sauerstoffs als Bestandteile der Luft (die bei unsachgemäßem Arbeiten eine unbeabsichtigte Fremdatome-Dotierung verursachen), während im zweiten Teil der Arbeit die bisher ausschließlich in der Schmelze untersuchten Systeme B-Ga und B-Ge durch gemeinsame Reduktion ihrer Halogenide mit Wasserstoff studiert wurden. Wie zu erwarten war, verhielten sich die in ihrer Größe dem Bor (Kovalenzradius $0.82 \text{ \AA}$) in etwa entsprechenden Stickstoffatome (Kovalenzradius $0.74 \text{ \AA}$) und Sauerstoffatome (Kovalenzradius $0.74 \text{ \AA}$) völlig anders als die wesentlich größeren Galliumatome (Kovalenzradius $1.40 \text{ \AA}$) und Germaniumatome (Kovalenzradius $1.44 \text{ \AA}$).

Da erstens alle von uns und fremden Autoren verwendeten Substrat-Arten (Ta, Re, W, Mo) bei Temperaturen oberhalb 1250°C wegen Fremdatomediffusion als Substrat auswichen, und zweitens gerade bei hohen Temperaturen, insbesondere oberhalb 1250°C höhere Kristallqualitäten zu erwarten waren, wurde nach einem geeigneten Substratmaterial gesucht. Wegen der vorgesehenen Heizung im Hochfrequenzfeld sollte es entweder selbst elektrisch leiten oder sich als haftender Überzug auf einem elektrischen Leiter aufbringen lassen. Ein hervorragendes Material wurde im glasigen Bornitrid gefunden. Das in dieser Arbeit als Substrat erstmals verwendete Bornitrid wurde durch Pyrolyse von 2.4.6-Trichlorborazol bei 1200°C auf Graphit in Form röntgenamorpher Überzüge abgeschieden. Dieses Substrat besitzt bei den angewandten Temperaturen von $1000\text{--}1600^{\circ}\text{C}$ gegenüber den bisher bei Borabscheidungen meist verwendeten Tantal- oder Wolframunterlagen den Vorteil hoher chemischer Resistenz und stellt zugleich eine Barriere für die Eindiffusion von Kohlenstoff aus der Graphitunterlage dar. Verbrennungsanalysen abgeschiedener Borpräparate ergaben innerhalb der Fehlergrenze der Bestimmung ($\pm 0.2\%$) keinen Hinweis auf Verunreinigungen mit Kohlenstoff. Für die chemische Abscheidung von Bor bzw. borreichen Boriden wurden folgende Umsetzungen herangezogen:

1) Reduktion mit Wasserstoff:



2) Pyrolyse, hierzu eignet sich nur BJ_3 :



Bei der Reduktion 99.95-99.999prozentiger Borhalogenide (Halbleiterqualität) mit 99.99proz. Wasserstoff bei Temperaturen von 1000-1400°C wurden ausschließlich drei Modifikationen des elementaren Bors erhalten: das α -rhomboedrische Bor, das β -rhomboedrische Bor und das II-tetragonale Bor. In keinem Falle wurde unter sauberen Versuchsbedingungen und beim Einsatz reiner Borhalogenide die I-tetragonale Modifikation des Bors erhalten. Diese Modifikation konnte erst durch Beimengung gasförmigen Stickstoffs zum Pyrolysegemisch induziert werden.

Die Wahl eines bestimmten Borhalogenids war besonders bei niedrigeren Temperaturen von Einfluß auf die Art der Abscheidungsprodukte. So bildete sich bei der Reduktion von BBr_3 bzw. BCl_3 bei 1000°C eine rotbraune Mischphase aus α - und β -rhomboedrischem Bor während bei der Pyrolyse von BJ_3 im Argon-Strom (99.99%) überwiegend reines α -rhomboedrisches Bor abgeschieden wurde. Hier könnten Unterschiede in den Keimbildungsmechanismen durch die verschiedene Lage der Zersetzungsgleichgewichte oder durch ein unterschiedliches Adsorptionsverhalten von Wasserstoff und Argon verursacht worden sein. Bei 1400°C bildete sich, unabhängig von der Wahl der Reaktionsgleichung und des Borhalogenids, β -rhomboedrisches Bor, das einzige thermodynamisch stabile Polymorph des Bors. Die Keimbildung für dieses recht komplexe Bor-gitter ist bei höheren Temperaturen durch eine entsprechend höhere Beweglichkeit der Boratome auf der Abscheidungsoberfläche erleichtert. Bemerkenswert ist, daß bei der Reduktion von BCl_3 bei 1400°C zusätzlich geringe Anteile von II-tetragonalem Bor ab-

geschieden worden waren. Dies ist die höchste bisher gefundene Bildungstemperatur für diese Bormodifikation. Bei 1200°C wurden bei der Reduktion von BBr_3 und BCl_3 nie völlig homogene Abscheidungen erhalten, sondern es bildeten sich stets die Gitter des II-tetragonalen und des β -rhomboedrischen Bors nebeneinander. Das II-tetragonale Bor konnte zwar in grobkristalliner Form mit gut ausgebildeten Einkristallen erhalten werden, es war aber nie möglich, die zusätzliche Bildung von β -rhomboedrischem Bor völlig zu unterdrücken. Die Menge des zusätzlich abgeschiedenen β -rhomboedrischen Bors blieb bei mehreren Versuchen trotz konstanter Reaktionsbedingungen nie gleich groß. Offensichtlich ist bei 1200°C gerade die kinetisch kontrollierte Bildung des II-tetragonalen Bors in Konkurrenz mit der thermodynamisch kontrollierten Bildung der β -rhomboedrischen Struktur, so daß bereits geringfügige Änderungen der experimentellen Parameter empfindlich die Wachstumsgeschwindigkeiten beider Gitterarten beeinflussen.

Mischt man dem Pyrolysegas Stickstoff im Überschuß zu, so entsteht bei allen Temperaturen zwischen 1150 und 1450°C ausschließlich I-tetragonales Bor. Unter 1100°C ist eine Abscheidung von I-tetragonalem Bor auch bei sehr hohem Stickstoffüberschuß nicht mehr möglich. Bei Temperaturen über 1200°C bildet sich ausschließlich das I-tetragonale Gitter über einen weiten Zusammensetzungsbereich der Gasphase (z.B. $1 : 13 \leq \text{BCl}_3 : \text{N}_2 \leq 1 : 2.5$). Überschreitet man letzteres Molverhältnis, verringert man also den N_2 -Anteil im Synthesegas, so werden zusätzlich β -rhomboedrisches Bor und II-tetragonales Bor abgeschieden, wobei der Anteil des I-tetragonalen Gitters an der Gesamtabcheidung etwa umgekehrt proportional dem Molverhältnis $\text{BCl}_3 : \text{N}_2$ ist. Bei Molverhältnissen $\text{BCl}_3 : \text{N}_2 > 1 : 0.1$ ist eine Bildung I-tetragonaler Anteile in den Abscheidungen nicht mehr möglich.

Weitere Versuche wurden bei konstantem, günstigem Molverhältnis $\text{BCl}_3 : \text{N}_2$, nämlich $1 : 12$, aber variabler Substrattemperatur (950–1600°C) durchgeführt. Die Qualität und Größe der abgeschiedenen Kristalle nehmen mit steigender Pyrolysetemperatur rasch zu, wobei bereits ab 1200°C Einkristalle in den Abscheidungen erhalten werden. Die Dichte der abgeschiedenen Phasen steigt von 2.406 g/cm³ bei 1150°C bis 2.46 g/cm³ bei 1400°C an. Die chemischen Stickstoffanalysen konnten bis zu einem absoluten Fehler von $-2 \pm 0.5\%$ verfeinert werden. (Untersuchungen in der Elektronenmikrosonde sind wegen Fehlens von Vergleichssubstanz unmöglich.) Bei den obengenannten Kristallen ergab sich ein Anstieg von 2.4 Gewichts% N in den bei 1150°C dargestellten Abschei-

dungen auf 4,5 Gewichts% in den bei 1400°C erhaltenen Abscheidungen. Diese Analysenergebnisse entsprechen den Phasen $B_{53}B$, $B_{39}N$, $B_{29}N$ und $B_{27,5}N$ bei Pyrolysetemperaturen von 1150, 1200, 1300 und 1400°C. Berücksichtigt man, daß die Elementarzelle des I-tetragonalen Bors 4 Ikosaeder und 2 Einzelboratome enthält, so ergeben sich die kristallchemischen Zusammensetzungen $B_{48}B_2N_{0,95}$, $B_{48}B_2N_{1,30}$, $B_{48}B_2N_{1,72}$ und $B_{48}B_2N_{1,81}$. Die Grenzzusammensetzung $B_{48}B_2N_2$, welche einem stöchiometrischen Borid entsprechen würde, ließ sich somit nicht ganz erreichen. Bei Versuchen in dieser Richtung, bei höheren Temperaturen, setzte ab 1500°C die zusätzliche Bildung von weißem BN ein, welches sich auf der Oberfläche in Form büschelförmiger Whisker abschied.

Röntgenuntersuchungen an Einkristallen der tetragonalen Phase $B_{48}B_2N_{1,81}$, die in Zusammenarbeit mit Prof. G. Will, Bonn, durchgeführt wurden, lieferten schließlich die Kristallstruktur dieser Phase. Die Zentren von vier fast regelmäßigen Ikosaedern besetzen die Lagen 4e ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$; $\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}$; $\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$; $\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$) der Raumgruppe $P4_2/nm$. 1,87 Stickstoffatome pro Elementarzelle besetzen statistisch die Lagen 2b ($0,0,\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$), während 1,86 Boratome die achtfache Lage 8i statistisch besetzen. Weitere Boratome werden in die Lagen 2a ($0,0,0$; $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$) eingebaut, die allerdings nur zu 1% besetzt sind. Die exakte kristallchemische Formulierung müßte daher $(B_{12})_4B_{1,86}B_{0,02}N_{1,87}$ lauten. Bemerkenswert ist, daß die beiden N-Atome nicht die beiden großen Lücken $0,0,0$ und $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ in der Elementarzelle besetzen, sondern die beiden Einzelboratome, die im "reinen I-tetragonalen Bor" von J.L. Hoard (7) die Lagen 2b ($0,0,\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$) besetzen, substituieren und in die Lagen 8i verdrängen. Jedes dieser Stickstoffatome bildet vier Bindungen zu vier Ikosaederboratomen aus, die an den Ecken eines abgeflachten Bisphenoids der Symmetrie $\bar{4}2m$ liegen. Die Elementarzellkonstanten wurden aus Guineerdaten mit "least squares"-Rechnungen sowie aus Einkristalldaten zu $a = 8,65 \pm 0,02 \text{ \AA}$ und $c = 5,13 \pm 0,01 \text{ \AA}$ bestimmt. Gegenüber den von J.L. Hoard für das "reine I-tetragonale Bor" angegebenen Werten von $a = 8,75 \text{ \AA}$ und $c = 5,06 \text{ \AA}$ bedeutet dies eine Verkürzung der a-Achse und eine Streckung der c-Achse. Die Verkürzung der Kante a ist durch den Einfluß des Stickstoffs erklärbar, da B-N-Bindungen infolge ihres partiellen Doppelbindungscharakters kürzer als B-B-Bindungen sind. Die Verlängerung der Kante c könnte durch den zusätzlichen Einbau von Einzelboratomen in Gitterlücken der Position 8i bedingt sein. Eine genauere Diskussion ist jedoch schwierig, da nicht entschieden werden kann, ob die von J.L. Hoard vermessenen Einkristalle tatsächlich als "reines I-tetragonales Bor" angesehen werden können oder ob es sich um Boride mit eingebauten

Fremdatomen handelt, wie nach den Untersuchungen in dieser Arbeit wahrscheinlich ist. Träfe letzterer Fall zu, so ist kein gesichertes Bezugssystem für eine Diskussion vorhanden. Folgende Punkte sprechen vor allem dafür, daß bei der Vermessung des I-tetragonalen Bors durch J.L. Hoard Derivate mit mehr oder weniger großem Fremdatomgehalt vorgelegen haben.

1) Die zur Strukturuntersuchung ausgewählten Kristalle waren in ihrem äußeren Habitus sehr verschieden und wiesen auch beträchtliche Schwankungen in den Gitterparametern auf (z.B. Plättchen mit $a = 8.77 \text{ \AA}$, $c = 5.09 \text{ \AA}$ und Nadeln mit $a = 8.74 \text{ \AA}$, $c = 5.03 \text{ \AA}$).

2) Es wurden keine Analysen auf eventuelle Verunreinigungen durch Sauerstoff, Kohlenstoff und Stickstoff durchgeführt, da diese Elemente aufgrund der Arbeitsweise von den Autoren ausgeschlossen worden waren. Wie riskant ein derartiger pauschaler Ausschluß von Fremdatomen ohne chemische Analysen sein kann, ist in der Literatur mehrfach beschrieben worden (1, 88).

Trotz dieser Bedenken läßt es sich natürlich nicht ausschließen, daß I-tetragonale Kristalle hinreichend reinen Bors vorlagen, die durch epitaktisches Aufwachsen auf ein I-tetragonales Borid $B_{48}B_2E_X$ ($E = \text{Fremdatom}$) entstanden sind. Daß eine derartige Epitaxie möglich ist, wurde im Rahmen dieser Arbeit gezeigt (Versuch 27). Bereits J.L. Hoard und A.E. Newkirk (5) hatten ja wenige Jahre nach der Strukturaufklärung des I-tetragonalen Bors wegen der schlechten Reproduzierbarkeit dieser Modifikation einen nichtstöchiometrischen Boridmechanismus über ein hypothetisches TaB_{25} postuliert. Dieser "Tantalborid-Mechanismus" kann allerdings durch die vorliegenden Untersuchungen, sowie frühere Untersuchungen in unserem Arbeitskreis als widerlegt gelten.

Vergleicht man das aus den Hoardschen Daten berechnete Elementarzellvolumen von $388 \pm 3.5 \text{ \AA}^3$ mit dem Elementarzellvolumen der Phase $B_{48}B_{1.86}B_{0.02}N_{1.87}$ ($V = 385.0 \pm 2.4 \text{ \AA}^3$), so stellt man fest, daß der Einbau von Stickstoff zu einer Gitterkontraktion führt. Die erwartete Aufweitung des Gitters durch die Aufnahme zweier zusätzlicher, gitterfremder Atome wird also offensichtlich durch die Substitution von 2 mal 4 bisphenoidalen Bor-Bor-Bindungen der Länge $1.60 \text{ \AA}$ durch 2 mal 4 Bor-Stickstoff-Bindungen der Länge $\approx 1.45 \text{ \AA}$ überkompensiert. Die Gitterparameter der stickstoffärmeren Phasen $B_{53}N$ bis $B_{29}N$ wurden berechnet, sie weisen keinen einheitlichen Trend auf, sind aber gegenüber den Werten für $B_{27.5}N$ weiter verkürzt. Dementsprechend weisen diese Phasen ein geringeres Elementarzellvolumen auf. Leider sind aber die

Kristallstrukturen dieser Phasen bis jetzt nicht zugänglich, da bis jetzt noch keine brauchbaren Einkristalle isoliert werden konnten.

Die aus den Röntgenstrukturuntersuchungen abgeleitete kristallchemische Formulierung $B_{48}B_{1,86}B_{0,02}N_{1,87}$ stimmt mit den chemischen Analysen ausgezeichnet überein. Auffällig ist, daß die Zahl der nichtikosaedrischen Boratome exakt gleich der Zahl der Stickstoffatome ist. Eine mögliche Erklärung dafür wäre, daß bei der Kondensation des I-tetragonalen Bors diskrete B-N-Einheiten beteiligt sind. Es konnte nachgewiesen werden, daß der Einbau des Stickstoffs über N-H-Spezies verläuft. Da sich ein freies Elektronenpaar eines N-Atoms stets nur mit einem Borhalogenidmolekül koordinieren kann, ist diese Beobachtung durchaus plausibel. Detaillierte Angaben über den Bildungsmechanismus der Phase sind erst möglich, sobald gewisse Einblicke in die Bildungskinetik kovalenter Borgitter gewonnen werden können. Erste massenspektroskopische Untersuchungen in dieser Richtung (106) erbrachten keine Beweise für die Annahme, daß in der Gasphase nahe der Oberfläche Ikosaeder oder Bruchstücke von Ikosaedern auftreten können.

Analoge Versuchsreihen mit Sauerstoff statt Stickstoff führten zu völlig anderen Ergebnissen. Sauerstoff besitzt einen dem Stickstoff analogen Atomradius von $0.74 \overset{0}{\text{\AA}}$, aber eine um 0.5 Pauling-Einheiten höhere Elektronegativität. Das System $BCl_3-O_2-H_2$ erwies sich für die Einführung von Sauerstoffatomen in Borgitter als ungeeignet: da das durch Hydrolyse von Borhalogenid gebildete B_2O_3 thermodynamisch zu stabil ist, um als Sauerstofflieferant für die Bildung von Borsuboxidphasen zu dienen. Im System BJ_3-O_2 konnte ebenfalls kein Einbau von Sauerstoff in die I-tetragonale Struktur des Bors erreicht werden, obwohl durch geeignete Versuchsführung eine vorzeitige Abreaktion von Sauerstoff mit BJ_3 zu B_2O_3 verhindert wurde. Die Elektronegativität des Sauerstoffs scheint zu hoch zu sein, um durch Abgabe von Elektronen eine Stabilisierung des elektronenarmen, kovalenten Borgitters zu erreichen. Eine Induktion des β -rhomboedrischen Gitters durch elementaren Sauerstoff konnte allerdings einwandfrei nachgewiesen werden. Bei steigendem O_2 -Partialdruck steigt der Anteil des β -rhomboedrischen Bors in den Abscheidungen auf Kosten der II-tetragonalen Modifikation. Bei jeder Pyrolysetemperatur existiert ein Grenzwert für das Molverhältnis $BJ_3 : O_2$, bei dessen Unterschreiten (= Verringern des O_2 -Anteils) ausschließlich die β -rhomboedrische Modifikation gebildet wird, bei dessen Überschreiten (= Erhöhung des O_2 -Anteils) β -rhomboedrisches Bor und B_2O_3 entsteht. Der chemische Nachweis von Sauerstoff in der Ab-

scheidung und vor allem sein Einbau in Lücken der β -rhomboedrischen Elementarzelle dürfte allerdings experimentell sehr aufwendig sein und konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden.

Gallium ($1.40 \text{ \AA}$) und Germanium ($1.44 \text{ \AA}$) besitzen Atomradien, die im Gegensatz zu O und N bereits wesentlich größer sind als die besetzbaren Gitterlücken innerhalb kovalenter Borgitter. Theoretisch könnten also derartige Atome nur dann unter Erhaltung der Elementarzeldimensionen eingebaut werden, wenn sie ihren Atomradius durch Elektronenabgabe an das elektronenarme Borgitter verringern. Pyrolysen in den Systemen $\text{GaCl}_3\text{-BBR}_3$ und $\text{GeBr}_4\text{-BBR}_3$ ergaben trotz ausgiebiger Variation von Abscheidungs-temperatur und Zusammensetzung des Synthesegases keinen Einbau dieser Atome in das Gitter des I-tetragonalen Bors (d.h. das I-tetragonale Gitter wurde nicht gebildet!) oder eine Abscheidung bisher unbekannter Boride, obwohl beide Systeme erstmals nicht beim Schmelzpunkt des Bors, sondern bei wesentlich niedrigeren Temperaturen im kinetischen Bildungsbereich der Bormodifikationen untersucht wurden. Das von A. Chretien und P. Laveant (50) beschriebene GaB_{12} , dessen Existenz bereits von F. Wald (52) bezweifelt worden war, konnte auch im Rahmen dieser Untersuchungen nicht dargestellt werden. Vielmehr entsprechen die erhaltenen Ergebnisse völlig einem Postulat von G.V. Samsonov (53), nach welchem höhere Boride nur von Metallen mit relativ niedrigem 1. und 2. Ionisationspotential gebildet werden können. Die Bildung eines stabilen Borids ist demnach nur von solchen Metallen zu erwarten, deren Valenzelektronen so locker gebunden sind, daß durch die Abgabe von Elektronendichte der in dreidimensionalen Borgerüsten stets vorhandene Elektronenmangel ausgeglichen werden kann. Die zweiten Ionisierungsenergien von Gallium und Germanium liegen mit 473 bzw. 367 kcal/Grammatom wesentlich über denen von Elementen, die stabile Hexaboride oder Dodekaboride bilden, wie z.B. die Erdalkalimetalle und die Elemente Y und Zr, deren 2. Ionisierungsenergien im Bereich von 230-300 kcal/Grammatom liegen.

Betrachtet man speziell die Verhältnisse beim I-tetragonalen Gitter des Bors, so scheint bereits hier die Samsonovsche Theorie mindestens teilweise zu versagen. Zur besseren Übersicht sind in Tabelle 5 alle bis heute beschriebenen Derivate des I-tetragonalen Bors aufgeführt. In Tabelle 6 sind einige wichtige physikalische Daten für diejenigen Elemente zusammengestellt, die als Fremdatome in das I-tetragonale Gitter eingebaut werden können. Zum Vergleich sind entsprechende Daten auch für die Elemente B, Ga, Ge und O angegeben.

Tabelle 5 Derivate des I-tetragonalen Bors

Phase	Gitterkonstanten a (Å) c (Å)		Gemessene Dichte (g/cm ³)	Literatur
B ₄₈ B ₂	8,80	5,05	2,29	(31, 32)
B ₁₂ Be	8,80	5,06	2,36	(31, 32)
B ₄₈ B ₂ C	8,77	5,07	2,39	(35)
B ₄₈ B ₂ C ₂	8,77	5,07	2,43	(35)
B ₄₈ C ₃	8,75	5,06	2,39	(36)
B ₄₈ B ₂ N _{1,81}	8,65	5,13	2,46	diese Arbeit
B ₄₈ B ₂ N _{0,95}	8,64	5,10	2,40	diese Arbeit
B ₁₂ Al _{0,6} Be _{0,4}	8,82	5,08	2,51	(34)
B ₄₈ B ₂ Zn ₂	8,75	5,06	2,60-2,75	(37)
B ₄₈ B ₂ Ni ₂	8,98	5,08	2,60	(30)

Tabelle 6 Wichtige physikalische Daten von Elementen, die als Fremdatome in das I-tetragonale Gitter des Bors eingebaut werden können
(zum Vergleich sind auch die entsprechenden Daten für B, Ga, Ge und O angegeben)

Fremdatom	Be	C	N	Al	Ni	Zn	B	Ga	Ge	O
Elektronegativität (Pauling-E.)	1,5	2,5	3,0	1,5	1,8	1,6	2,0	1,6	1,8	3,5
1. Ionisierungspotential	214	260	335	138	176	216	191	138	182	314
2. Ionisierungspotential (kcal/Grammatom)	419	562	682	434	418	414	580	473	367	809
Ionenradien (Å)	0,31	(0,20)	1,71	0,50	0,68	0,74	(0,20)	0,62	0,53	1,40
Atomradien (Å)	1,12	0,77	0,74	1,43	1,25	1,33	0,81	1,40	1,44	0,74

Man erkennt nämlich, daß die 2. Ionisierungspotentiale sämtlicher eingebauter Atomsorten weit über dem von Samsonov angegebenen Grenzwert (230-300 kcal/g-Atom) für die Bildung stabiler Boride liegen. Die aufgeführten Borcarbide und Bornitride können aber ohnehin nicht unter diesen Gesichtspunkten diskutiert werden, da sie keine Boride, also feste Phasen des Bors mit metallischen Bindungspartnern, darstellen. Von den

übrigen Phasen ist in keinem Falle die genaue Struktur bestimmt worden, so daß nicht entschieden werden kann, ob die Metallatome im Gitter unter Substitution der beiden Einzelboratome der I-tetragonalen Modifikation $B_{48}B_2$ wichtige Bindungsfunktionen übernehmen oder ob sie rein interstitiellen Charakter besitzen. Was die thermodynamische Stabilität der in Tab. 5 angegebenen Phasen betrifft, so ist bekannt, daß die Phase $B_{48}B_2Zn_2$ (welche übrigens vom Autor nicht in dieser expliziten Form angegeben wurde) beim Erhitzen in Zink und α -rhomboedrisches Bor zerfällt, während die Phase $B_{48}Be_4$ bei höheren Temperaturen zerfällt und das stabilere Berylliumhexaborid BeB_6 bildet. Über die Stabilität der Phasen $B_{12}Al_{0.6}Be_{0.4}$ und $B_{48}B_2Ni_2$ bei höheren Temperaturen sind keine Berichte vorhanden. Eine fundierte Prüfung der Samsonovschen "Borid-Theorie" für die Derivate des I-tetragonalen Bors ist also mangels ausreichender experimenteller Daten nicht möglich. Erwähnt sei nur, daß die Konzeption dieser Theorie im Jahre 1959 erfolgte, wogegen sämtliche behandelten Derivate des I-tetragonalen Bors erst nach diesem Zeitpunkt beschrieben wurden.

Die angegebenen C- und N-Derivate des I-tetragonalen Bors nehmen in mehrfacher Weise eine Sonderstellung ein. Zum ersten ist die Gitterkonstante a bei diesen Phasen gegenüber den Be, Al, Zn oder Ni enthaltenden Derivaten verkürzt *. Zweitens besitzen Kohlenstoff und Stickstoff die höchsten Elektronegativitäten (und damit auch die höchsten Ionisierungspotentiale) innerhalb der Tabelle. Weiterhin fällt auf, daß ihre Atomradien nur geringfügig vom Radius des Boratoms differieren, so daß eine Substitution von Einzelboratomen durch C oder N, wie sie im Falle des $B_{48}B_2N_{1.81}$ nachgewiesen wurde, ohne Verzerrung des Gitters möglich ist. Die Bindungen der C- oder N-Atome zu den benachbarten ikosaedrischen Boratomen sind dabei offensichtlich überwiegend kovalenter Natur. Im Falle des Sauerstoffs, dessen Einbau in die I-tetragonale Struktur bis jetzt nicht gelungen ist, muß man dagegen annehmen, daß eine Ausbildung kovalenter Bindungen zum Bor nicht mehr möglich ist, da die Elektronegativität und das Ionisierungspotential sehr hoch liegen. Dies hat zur Folge, daß der Platzbedarf des Sauerstoffs durch die Annahme des ionischen Zustands stark ansteigt, während gleichzeitig die für die Stabilisierung des elektronenarmen ikosaedrischen Borgerüsts notwendige Abgabe von Elektronendichte praktisch gleich Null wird.

* Die für die Phase $B_{48}B_2Zn_2$ in der Literatur angegebenen Werte sind offensichtlich nur von J.L. Hoard übernommen worden und nicht aus einer genauen Messung hervorgegangen, da der Einbau von Zink sicher eine mehr oder weniger große Veränderung der Gitterparameter zur Folge hat.

Bei den metallischen Derivaten sind die Elektronegativitäten der "Fremdatome" kleiner als die des Bors, so daß die für die Stabilisierung des I-tetragonalen Grundgerüsts notwendige Abgabe zusätzlicher Elektronen von den Metallatomen sehr leicht möglich ist. Da die Atomradien der betreffenden Metalle wesentlich über dem Radius des Bors liegen, muß eine völlige Abtrennung der Elektronen stattfinden, damit eine Verringerung des Radius unter Ausbildung der Metall-Ionen erreicht wird. Vergleicht man nun die Ionisierungspotentiale der einbaufähigen Metallatome Be, Al, Ni und Zn mit den Metallatomen Ga und Ge, die nicht einbaufähig sind, so stellt man fest, daß das 2. Ionisierungspotential des Ga höher liegt als das aller übrigen Metallatome, während das des Germaniums wesentlich darunter liegt. Für das Gallium darf man also im Vergleich zum ebenfalls 3wertigen Aluminium annehmen, daß eine Radienverringerng durch Elektronenabgabe erschwert ist. Beim Germanium liegt das 2. Ionisierungspotential unter den Werten für Be, Al, Ni und Zn, wobei das zweiwertige Germanium-Ion bekanntlich recht stabil ist. Allerdings ist der Radius des Ge^{2+} -Ions mit $0,98 \text{ \AA}$ für einen Einbau in das Borgitter vermutlich noch zu groß. Da das Ge^{3+} -Ion nicht stabil ist, wäre eine weitere Radienverringerng nur durch die Abgabe zweier weiterer Elektronen unter Bildung des Ge^{4+} -Ions möglich, was sehr hohe Ionisierungsenergien erfordert.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß das I-tetragonale Bor nie bei der Zersetzung reiner Borhalogenide gebildet werden kann, wenn die Anwesenheit von Fremdatomen ausgeschlossen ist. Die Bildung des "reinen" B_{48}B_2 -Gitters ist nur indirekt möglich durch Substitution von Be durch B im BeB_{12} , durch Umsetzung von BeB_{12} mit BCl_3 nach H.J. Becher (33) oder nach dieser Arbeit durch Epitaxie auf I-tetragonalen Boriden nach einem nichtstöchiometrischen Boridmechanismus. In das Gitter des I-tetragonalen Bors können solche nichtmetallischen Elemente eingebaut werden, deren Elektronegativität ≤ 3 ist und deren Atom- (bzw. Ionen-)radius kleiner oder gleich dem des Bors ist. Metallatome können nur dann eingebaut werden, wenn die entsprechenden Ionisierungspotentiale niedrig genug liegen, um eine Radienverringerng bis auf einen Wert von ca. $0,80 \text{ \AA}$ durch Elektronenabgabe zu ermöglichen.

5 Versuchsapparaturen, Versuchsführung und Untersuchungsmethoden

5.1 Apparaturen zur Darstellung von BN-Überzügen auf Graphit

Die Versuche zur pyrolytischen Darstellung von BN auf Graphit im strömenden System wurden in der in Abb. 26 gezeigten Apparatur durchgeführt. Die Apparatur war, wie auch alle anderen verwendeten Apparaturen, vollständig aus Duranglas geblasen. Nur das eigentliche Pyrolyserohr (a) bestand aus Quarzglas. Die Aufheizung des Graphitsubstrats (b) erfolgte auf indirektem Wege im Hochfrequenzfeld. Die HF-Spule (c) wurde innen mit fließendem Wasser gekühlt. Oberhalb und unterhalb des Pyrolyserohres waren KPG-Schliffe (d₁, d₂) angebracht, so daß der für die Aufnahme von NH₄Cl bzw. 2.4.6-Trichlorborazol dienende Quarzzyylinder (e) je nach Bedarf beliebig weit an das glühende Graphitscheibchen herangefahren werden konnte. Zersetzungsprodukte wurden in den Fallen (f₁, f₂), die mit einer Mischung aus Trichloräthylen und Trockeneis gekühlt wurden, ausgefroren. Der Transport der zu pyrolysierenden Dämpfe erfolgte durch strömenden Stickstoff, welcher nach den üblichen Methoden gereinigt wurde (s. 6.2).

Zur Darstellung von BN auf Graphit im Vakuum wurde die in Abb. 27 gezeigte Apparatur eingesetzt. Der in einer mit Stickstoffhahn versehenen Falle (a) untergebrachte Vorrat an 2.4.6-Trichlorborazol, welcher mittels eines thermostatisierten Heizbades auf der gewünschten Temperatur gehalten werden konnte, wurde im Vakuum in die beiden mit flüssiger Luft gekühlten Fallen (b₁, b₂) sublimiert, welche auch zum Ausfrieren des bei der Pyrolyse gebildeten Chlorwasserstoffs dienten. Im Sublimationsweg befand sich das mittels Hochfrequenzheizung erhitzte Graphitsubstrat (c), an welchem die Abscheidung von amorphem Bornitrid erfolgte. Die Dichtung der Schliffe erfolgte mit Hostaflonfett, da das normalerweise verwendete KEL-Fett bei höheren Temperaturen nicht für das Arbeiten im Vakuum bzw. Hochvakuum geeignet ist.

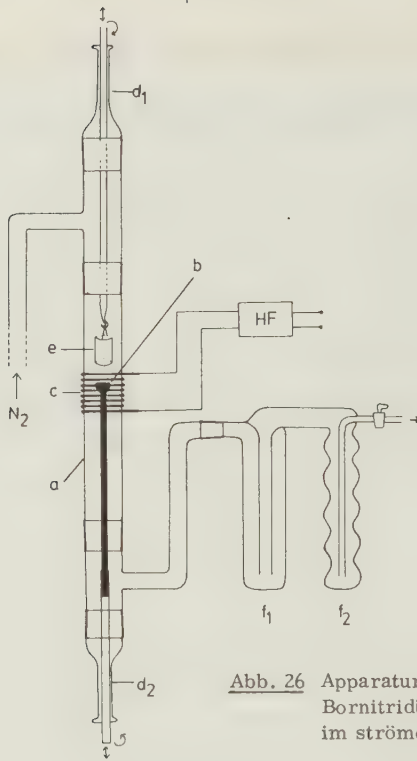


Abb. 26 Apparatur zur Darstellung von Bornitridüberzügen auf Graphit im strömenden System

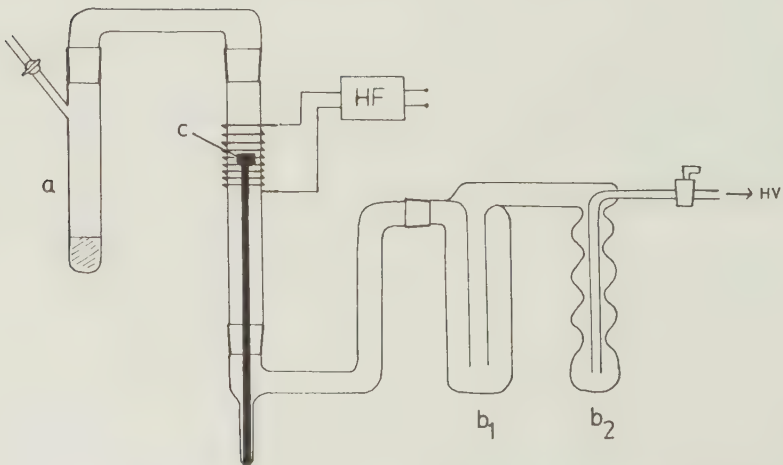


Abb. 27 Apparatur zur Darstellung von Bornitridüberzügen auf Graphit im Vakuum

5.2 Apparaturen zur Pyrolyse von BBr_3 oder BCl_3 in Gegenwart von Stickstoff oder Sauerstoff

Abb. 28 zeigt eine Apparatur, wie sie zur Pyrolyse von Borhalogeniden in Gegenwart von Stickstoff eingesetzt wurde. Die hochgereinigten Gase H_2 und N_2 passierten das Überdruckventil (a). Ihre Strömungsgeschwindigkeiten wurden durch Rotameter (b) auf $\pm 1\%$ genau gemessen. In den beiden mit flüssigem Stickstoff gekühlten Fallen (c) wurden aus den Gasen Reste von Wasserdampf ausgefroren. Der Wasserstoff belud sich im Verdampfer (d) mit Borhalogeniddampf. Dabei war das Verdampfergefäß so konstruiert, daß der Wasserstoff auch über die Nebenleitung (e) ohne Beladung mit BX_3 -Dampf in den Reaktionsraum gelangen konnte. Die Temperatur des BX_3 -Vorrats konnte durch Anschluß eines Thermostaten (bzw. Kryostaten) an den äußeren Heizmantel des doppelwandigen Verdampfers eingestellt werden. Bei Temperaturen über 20°C mußte der Weg vom Verdampfer (d) bis zum Pyrolyserohr (g) mittels eines enggewickelten Heizdrahtes auf einer Temperatur gehalten werden, die etwas über der Temperatur des BBr_3 -Vorrats lag, um eine Kondensation von BBr_3 in den kälteren Teilen der Apparatur zu vermeiden. Im Mischraum (f) erfolgte die Vermischung der gasförmigen Reaktanden. Die beiden eingesetzten Siebplatten dienten u.a. zum Ausgleich von Druckstößen. Das Gasgemisch wurde im Quarzrohr (g) an einem BN-überzogenen Graphitscheibchen pyrolysiert. Die dabei entstehenden Nebenprodukte, sowie unverbrauchtes Borhalogenid wurden in den Fallen (h) ausgefroren. Bei der Dotierung mit Sauerstoff wurden die benötigten sehr kleinen Strömungsgeschwindigkeiten mittels eines geeichten Blasen Zählers eingestellt. Der verwendete Sauerstoff war hochrein und wurde daher ohne weitere Nachbehandlung direkt in den Mischraum (f) eingelassen.

5.3 Apparaturen zur gemeinsamen Pyrolyse von Borhalogeniden mit Halogeniden des Galliums bzw. Germaniums

Die zur Darstellung N-haltiger Borgitter verwendete Apparatur (s. Abb. 28) konnte auch zur Pyrolyse von BBr_3 - GaCl_3 - H_2 - bzw. BBr_3 - GeBr_4 - H_2 -Gemischen eingesetzt werden. Hierzu wurde dem BBr_3 -Verdampfer ein analoger Verdampfer für die Aufnahme von GaCl_3 bzw. GeBr_4 parallel geschaltet. Die Einstellung der gewünschten Molverhältnisse $\text{GaCl}_3 : \text{BBr}_3$ bzw. $\text{GeBr}_4 : \text{BBr}_3$ erfolgte durch entsprechende Variation der beiden Wasserstoffströmungsgeschwindigkeiten und der Thermostaten temperaturen. Die Vereinigung der beiden mit Halogeniddampf beladenen Wasserstoffströme erfolgte wiederum

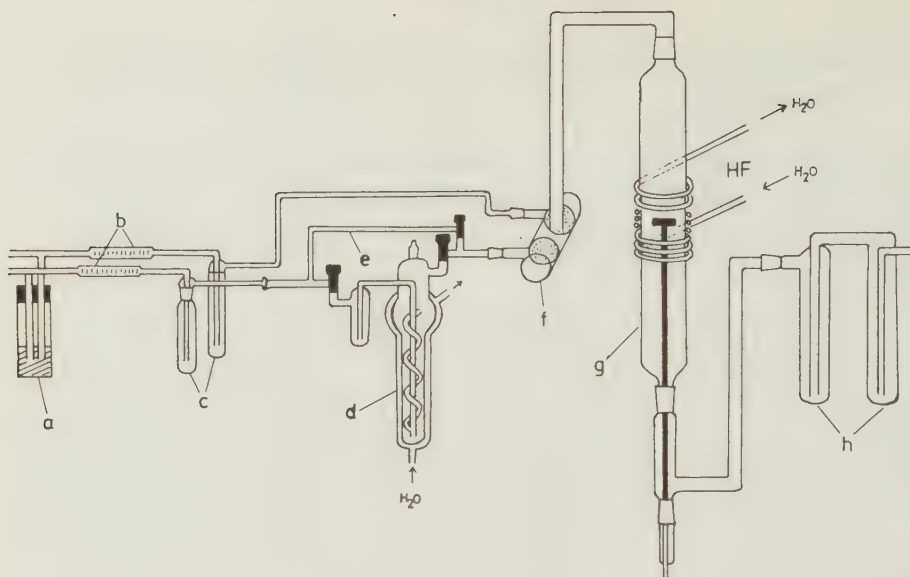


Abb. 28 Apparatur zur Pyrolyse von BCl_3 bzw. BBr_3 in Gegenwart von Stickstoff

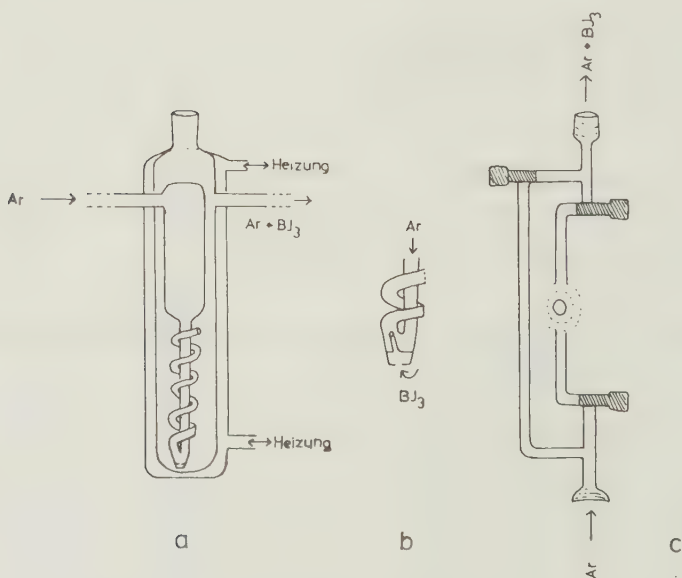


Abb. 29 Verdampfergefäß für Bortriiodid

im Mischraum (f). Zur Vermeidung von Kondensation in kälteren Apparate­teilen mußte der Weg zwischen dem $\text{GaCl}_3(\text{GeBr}_4)$ -Verdampfer und dem Pyrolyserohr mittels eines Heizdrahtes ständig auf einer Temperatur gehalten werden, die $20\text{--}30^\circ\text{C}$ über der ein­gestellten Thermostatentemperatur lag. Dabei wurde gefunden, daß die Teflonhähne des Verdampfers bei Temperaturen über 100°C nicht mehr stabil gegen GaCl_3 waren, so daß kohlenstoffhaltige Verunreinigungen in den GaCl_3 -Vorrat eingeschleppt wurden. Zur Vermeidung jeglicher C-Kontamination wäre es nötig gewesen, auf Hähne bzw. Schiffe vollständig zu verzichten. Dies hätte aber wiederum erhebliche experimentelle Schwierigkeiten verursacht.

5.4 Apparatur zur Pyrolyse von BJ_3 im strömenden System

Apparaturen zur Zersetzung von BJ_3 im Hochvakuum sind bereits von W. Dietze (44) ausführlich beschrieben worden. Zur Verwendung des BJ_3 im strömenden System wurde Argon als Trägergas verwendet. Zur Einstellung eines ausreichenden Dampfdrucks war es nötig, das BJ_3 in flüssiger Form vorzulegen, da es erst bei Temperaturen um 100°C brauchbare Dampfdrucke besitzt. Zur Aufnahme flüssigen Bortrijodids wurde der in Abb. 29 gezeigte Verdampfer konstruiert. Der Verdampfer ist vollständig von einem Heizmantel umgeben. Das bei den bisherigen Verdampfern außerhalb des Heizmantels angebrachte Überlaufgefäß, welches zur Aufnahme von flüssigen Halogenidanteilen dient, die durch plötzlich auftretenden Unterdruck aus dem eigentlichen Verdampfergefäß aus­treten, wurde nunmehr in das Innere des Verdampfers verlegt. Im Gegensatz zu den leicht siedenden Flüssigkeiten BCl_3 und BBr_3 ist es nämlich schwierig, einmal zurück­gestiegenes BJ_3 in den eigentlichen Verdampfer zurück zu befördern. Die Spitze der Austrittsdüse für das Ar, welche innerhalb des flüssigen BJ_3 -Vorrats liegt, wurde so konstruiert, daß das BJ_3 durch einen Unterdruck in der Glasspirale hochgesaugt wird und dabei in innigen Kontakt mit dem Trägergas kommt, wodurch eine maximale Sättigung des Gasstromes mit BJ_3 -Dampf erreicht wurde (Abb. 29b).

5.5 Versuchsführung

Die gründlich gereinigten und im Trockenschrank ausgeheizten Apparate­teile wurden vor jedem Versuch neu zusammengesetzt. Bei Serienversuchen mußte jeweils nur das Pyrolyserohr und die darauf folgenden Teile abgebaut werden, während das restliche System fest montiert blieb. Die Abdichtung der Schiffe erfolgte mit Teflonmanschetten,

um jeden Kontakt der Halogenide mit Schliffett zu vermeiden. Das Einfüllen der Halogenide in die Verdampfergefäße, welche mit flüchelnder Flamme im Gasstrom ausgeheizt worden waren, geschah unter Wasserstoffatmosphäre. Vor jeder Pyrolyse wurde die ganze Apparatur zur Verdrängung der Luft eine Stunde lang mit Wasserstoff (bzw. Ar) gespült. In dieser Zeit wurden die genauen Werte für die gewünschten Strömungsgeschwindigkeiten an den Rotametern eingestellt und die Thermostaten auf die benötigten Temperaturen gebracht. Die Beladung der Wasserstoffströme mit Halogeniddampf erfolgte erst nach vollständigem Aufheizen des BN-Substrats auf die gewünschte Reaktionstemperatur. Bei umgekehrter Verfahrensweise bildeten sich nämlich während des Aufheizens weiße Beläge an der Wand des Pyrolyserohres, die während der Pyrolyse nicht mehr abgebaut wurden, und so die genaue Temperaturmessung beeinträchtigten. Die Temperatur der Substratoberfläche wurde mit Hilfe eines Mikrostrahlungspyrometers auf $\pm 5^{\circ}\text{C}$ genau eingestellt. Mit zunehmender Dicke der Abscheidung mußte die Leistung des HF-Generators allmählich gesteigert werden, da sonst die Oberflächentemperatur im Verlauf einer Pyrolyse bis um ca. 50°C abgefallen wäre. Während einer Pyrolyse wurden also folgende Funktionen der Apparatur ständig überwacht:

- 1) die Gasströmungsgeschwindigkeiten
- 2) die Thermostatentemperaturen (Dampfdrucke der Halogenide)
- 3) die Temperatur der Heizdrahtwicklung
- 4) die Substrattemperatur
- 5) die ausreichende Kühlung sämtlicher Ausfrierfallen.

Bei Versuchsende wurden die Halogenidvorräte abgesperrt, so daß die reinen Wasserstoffströme über die Nebenleitungen den Reaktionsraum gründlich durchspülen konnten. Dabei wurde die Temperatur des Substrats noch nicht gesenkt, um eine Restabscheidung bei tieferen Temperaturen, die ja in den meisten Fällen zur oberflächlichen Abscheidung einer nicht erwünschten Phase geführt hätte, zu vermeiden. Nach etwa 30 Minuten waren die restlichen Halogeniddämpfe aus der Apparatur entfernt, so daß das Substrat abgekühlt werden konnte. Die Temperatur wurde dabei sehr langsam über einen Zeitraum von mindestens 15 Min. gesenkt, um allzu große Spannungen in den Abscheidungen zu vermeiden, die schon während des Abkühlungsvorganges zu einem Abplatzen der Reaktionsprodukte von der Substratoberfläche führen. Nach dem Auskühlen der Abscheidung wurde diese der Apparatur entnommen und sofort in eine Petrischale übergeführt.

Nach der Pyrolyse von BCl_3 ereigneten sich bei der Entleerung der beiden Ausfrierfallen (h) mitunter leichte Explosionen. Dies dürfte durch die Anwesenheit von Diboran erklärbar sein, welches sich durch Disproportionierung intermediär gebildeten Dichlorborans in geringen Mengen bildet (107, 108). Letzteres entsteht bei der Einwirkung angeregten Wasserstoffs auf BCl_3 im HF-Feld.



5.6 Untersuchungsmethoden

5.6.1 Mikroskopische und elektronenmikroskopische Untersuchungen

Die auf dem BN-Substrat festhaftenden Abscheidungen wurden zuerst mit Hilfe eines Stereomikroskops bei 16-, 25- und 40facher Vergrößerung untersucht und dabei erste Beobachtungen über Kristallinität und Wachstumsformen der Borphasen gemacht. Bei einiger Übung konnte bereits diese mikroskopische Untersuchung Hinweise auf die Beschaffenheit der Abscheidung geben. So konnte die II-tetragonale Form des Bors u.a. daran erkannt werden, daß dünne Schichten im durchfallenden Licht rot erscheinen. Die Abscheidung wurde zur Untersuchung der Schichtdicke und zur Feststellung der Wachstumsrichtung an einer Stelle mit der Zange aufgebrochen. Dabei fielen meist bereits günstig dimensionierte Bruchstücke für Debye-Scherrer-Aufnahmen an. In solchen Fällen, wo stärkere Vergrößerungen nötig waren, wurden elektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt. Bei bis zu 10.000facher Vergrößerung konnte auch die Morphologie kleinster Einkristalle und feiner Whiskerfäden sichtbar gemacht werden.

5.6.2 Dichtebestimmungen

Die Dichten der abgeschiedenen Produkte lagen durchwegs unter 2.50 g/cm^3 und konnten sehr genau mit Hilfe der Schwebemethode bestimmt werden. Hierzu wurde ein ausgesuchtes Bruchstück der Abscheidung in einem Reagensglas mit einigen ccm Bromoform ($d_4^{21} = 2.81 \text{ g/cm}^3$) übergossen und solange tropfenweise eine weniger dichte Flüssigkeit z.B. Chloroform ($d_4^{21} = 1.48 \text{ g/cm}^3$) zugegeben, bis die Dichte des Flüssigkeitsgemisches genau so groß war wie die des Kristalls. Eine exakte Übereinstimmung in der Dichte war dann gegeben, wenn der Kristall nach kräftigem Umschütteln mindestens 15 Min. lang in der Schwebe blieb. Alle Messungen wurden bei konstanter, definierter Tempera-

tur ausgeführt. 5 ml des entsprechenden Flüssigkeitsgemischs wurden in ein Pyknometer abgefüllt und gewogen. Die Dichte des Kristalls berechnete sich dann zu $d_K^t = d_{Fl}^t = 1/5 \text{ M}$. Die Fehlergrenze dieser Dichtebestimmung dürfte bei ca. $\pm 0,005 \text{ g/cm}^3$ liegen. Bei einigen äußerlich und röntgenographisch homogenen Abscheidungen wurden aber trotzdem wesentlich größere Streuungen in den Dichtewerten beobachtet. Dies hängt damit zusammen, daß die Wachstumsgeschwindigkeit während der Pyrolyse an verschiedenen Stellen der Oberfläche verschieden groß ist. Dadurch bilden sich nach einiger Zeit örtliche Temperaturgradienten aus, die speziell im Falle des Stickstoffeinbaues, welcher ja temperaturabhängig ist, zu einer gewissen Inhomogenität der Abscheidung führen, welche sich u.a. in schwankenden Dichtewerten für ein- und dieselbe Abscheidung bemerkbar macht. In derartigen Fällen mußte ein Durchschnittswert aus mindestens 5 Messungen ermittelt werden.

5.6.3 Röntgenographische Untersuchungen

Röntgenographische Untersuchungen wurden an polykristallinen Bruchstücken, feingepulverten Proben und Einkristallen nach den üblichen Methoden durchgeführt.

a) Debye-Scherrer-Aufnahmen wurden überwiegend zur qualitativen Untersuchung der Abscheidungen durchgeführt. Dabei wurden alle Bereiche einer Abscheidung, die sich bereits rein äußerlich durch ihr makroskopisches Aussehen unterschieden, getrennt untersucht und die erhaltenen Röntgenaufnahmen anhand von Vergleichsaufnahmen bekannten Bormodifikationen zugeordnet. Da innerhalb eines Bruchstücks einer Abscheidung zahlreiche unregelmäßig orientierte Kristallite vorliegen, war es möglich, günstig dimensionierte Bruchstücke direkt zu verwenden, ohne eine Pulverisierung des sehr harten Materials durchführen zu müssen. Bei manchen Aufnahmen lagen unterbrochene Linien vor, wodurch bereits eine gewisse Vorzugsorientierung der Kristallite bzw. ein Vorliegen mehr oder weniger einkristallinen Materials angedeutet wurde.

b) Guineeraufnahmen mit Gold als Eichsubstanz wurden von den neu aufgefundenen tetragonalen Bornitriden der Zusammensetzung $B_{48}B_2N_{\sim 0,5}$ bis $B_{48}B_2N_{1,81}$ angefertigt. Die im Diamantmörser feinst gepulverten Abscheidungen waren (vermutlich durch oberflächliche Oxidation) rotbraun gefärbt und wiesen einige Fremdlinien auf, die ausgesondert werden mußten. Diese konnten aber nicht der bekannten Borsuboxidphase $B_{6,6}O$ zugeordnet werden. Die Indizierung der ausgemessenen Reflexe erfolgte mit Hilfe eines Schnittmusterbogens für das tetragonale System. Eine gewisse Linienverbreiterung

aller Reflexe spiegelte auch hier die leichte Inhomogenität des N-Einbaus in das I-tetragonale Gitter wieder (s. 5.6.2). Die Berechnung der Gitterkonstanten erfolgte mit Hilfe eines "least-squares"-Rechenprogramms und führte schließlich zu Gitterparametern mit Standardabweichungen von nur ca. $0.02 \text{ \AA}$ für a und ca. $0.01 \text{ \AA}$ für c. Aus diesen Daten konnten dann unter Zuhilfenahme der chemischen Analysenergebnisse die theoretischen Dichten berechnet werden.

c) Einkristall-Aufnahmen: Einkristalle von ca. 0,1-0,5 mm Länge wurden unter dem Mikroskop an der Spitze von Glasfäden befestigt und im Weissenberg-Goniometer mit Hilfe von Schwenk- und Drehkristall-Aufnahmen justiert. Die Identitätsperiode der Drehachse konnte aus Drehkristallaufnahmen entnommen werden, die aus den Guineerdaten berechneten Gitterparameter waren aber wesentlich genauer. Mit den so justierten Einkristallen wurden Weissenberg-Aufnahmen angefertigt. Aufgenommen wurden die nullte bis zweite Schichtlinie, wobei nach einer Indizierung der Reflexe die Auslöschungsregeln und damit die Raumgruppe bestimmt werden konnte. Von den stickstoffärmeren Phasen $B_{53}N$ bis $B_{29}N$ konnten bis jetzt keine Einkristalle isoliert werden.

5.6.4 Analysen

Für die neuen tetragonalen Bornitride sowie von reinen elementaren Bormodifikationen mußten Kontrollanalysen zur Prüfung des Kohlenstoffgehalts durchgeführt werden. Für eine (unerwünschte) Kontamination durch Kohlenstoff gab es im wesentlichen drei Möglichkeiten:

- 1) durch Verwendung unreiner, C-haltiger Ausgangssubstanzen
- 2) durch Eindiffusion von Kohlenstoff aus der Graphitunterlage
- 3) durch sekundäre Kontamination (z.B. Staub, Schweiß u.a.)

Die Bestimmung des Kohlenstoffgehalts in Borphasen erfolgte durch Verbrennung des feinst gepulverten Materials im O_2 -Strom bei $1100^\circ C$ unter Zusatz eines großen Bleiborat-Überschusses nach einem Verfahren von J. Hinz und H. Wirth (99). Das im Sauerstoffstrom mitgeführte CO_2 wurde in einem mit Natronasbest gefüllten Absorptionsröhrchen absorbiert und danach ausgewogen. Die Fehlergrenze der Bestimmung lag bei $\pm 0.2\%$.

Zur quantitativen Bestimmung von Stickstoff in den tetragonalen Bornitriden $B_{53}N$ bis $B_{27.5}N$ wurde ein Verfahren von S.V. Syavtsillo et al. (109), welches für die Bestimmung von N in BN und Si_3N_4 angegeben ist, für die schwerer aufschließbaren Borphasen modi-

fiziert. Borsubnitride reagieren mit LiOH bei hohen Temperaturen nach der Gleichung



unter Freisetzung von Ammoniak.

Durchführung: 30-50 mg der äußerst fein gepulverten Substanz (Sieben durch ein feinmaschiges Drahtnetz) werden in einem Porzellanschiffchen mit einem Überschuß von LiOH bedeckt. In einem Röhrenofen wird das Schiffchen vorsichtig innerhalb von 1 Stunde auf eine Temperatur von 700°C gebracht und eine weitere Stunde bei dieser Temperatur belassen. Das freigesetzte NH₃ wird mit Hilfe eines sauerstofffreien Argonstroms in zwei hintereinandergeschaltete Vorlagen gespült, die je 10 ml 1/10n HCl enthalten. Der Überschuß an nichtverbraucher HCl wird mit 1/10n NaOH aus der Mikrobürette gegen Methylorange titriert. Die Ausläufe liegen in der Größenordnung von 1-2 ml. Mehrere Kontrollanalysen mit BN ergaben einen konstanten abs. Fehler von -2% bei Einwaagen von je 15 mg.

Bor-Analysen wurden nach der Mannitmethode mit einer Genauigkeit von $\pm 0.5\%$ durchgeführt. Der Aufschluß der Borphasen gelang durch 24stündiges Rückflußkochen in Königswasser.

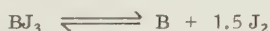
6 Die Ausgangssubstanzen

6.1 Borhalogenide

Für die Abscheidung von elementarem Bor aus der Gasphase kamen von vorneherein nur solche Borverbindungen in Betracht, die genügend flüchtig waren und in hoher Reinheit zur Verfügung standen, wie die Borhydride und die Borhalogenide. Wegen der schwierigen Handhabung der Borhydride boten sich also die Borhalogenide als einzig brauchbare Borquelle an, obwohl das Gleichgewicht der Reaktion



z.B. für $\text{X} = \text{Cl}$ erst bei Temperaturen über 1000°C merklich auf der rechten Seite liegt, während die thermische Zersetzung von Diboran bereits bei wesentlich tieferen Temperaturen zur Abscheidung elementaren Bors führt. Mit Bortribromid können immerhin aber schon bei 900°C kompakte Abscheidungen erhalten werden, während die Zersetzung von Bortriiodid bereits bei ca. 800°C einsetzt und ab etwa 850°C zu brauchbaren Borabscheidungen führt. Von Bedeutung war vor allem, daß das BJ_3 ohne Zufuhr von Wasserstoff nach der Gleichung



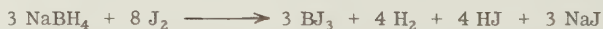
thermisch zerlegt werden kann (wobei bereits bei Temperaturen um 1100°C mit einer 50proz. Dissoziation zu rechnen ist), da bei einigen der untersuchten Systeme ein Aus-schluß von Wasserstoff prinzipiell notwendig war.

Bortrichlorid wurde von der Firma Elektroschmelzwerk Kempten in Stahlflaschen bezogen. Die Reinheit wurde mit 99.95% angegeben, was für die meisten Zwecke durchaus ausreichend war. Da diese Verbindung allerdings durch Chlorierung von Boroxid in Gegenwart von Kohlenstoff durchgeführt wird, mußte damit gerechnet werden, daß Spuren von C-haltigen Substanzen, insbesondere COCl_2 und CCl_4 im Bortrichlorid enthalten waren. Kontrollanalysen entsprechender Borabscheidungen zeigten aber, daß innerhalb der Fehlergrenze der Bestimmung ($\pm 0.2\%$) kein Kohlenstoff nachzuweisen war.

Bortribromid wurde in zwei verschiedenen Qualitäten von der Firma Wacker GmbH, München bezogen. "Rohes" BBr_3 mit einer Reinheit von 99.95% konnte durch mehrma-

lige fraktionierte Destillation an einer Füllkörperkolonne nachgereinigt werden. Dabei wurden zur Dichtung der Schliffe ausschließlich Teflonmanschetten verwendet und bei großem Rücklaufverhältnis destilliert, so daß innerhalb 24 Stunden etwa 100 ccm reinstes Bortribromid gewonnen wurden. Nach Angaben von P. Hagenmüller (79) läßt sich durch Destillation speziell das stets als Verunreinigung vorhandene SiCl_4 abtrennen. Allerdings scheint der Erfolg für die Abtrennung von C-Verunreinigungen nicht vollkommen gesichert zu sein. So berichten J.M. Walker und Mitarbeiter (80) über die gaschromatographische Reinigung von BBr_3 an KEL-F-Ölen. Dabei fanden die Autoren, daß die Hauptverunreinigung im BBr_3 nicht CBr_4 ist, sondern mit größter Wahrscheinlichkeit das aus CBr_4 durch Oxidation gebildete Carbonylbromid. Dies läßt sich aber vom BBr_3 destillativ schlecht abtrennen, da es mit diesem einen schwachen Komplex bildet. Bei besonders hohen Reinheitsanforderungen wurde daher BBr_3 in Halbleiterqualität mit einer garantierten Reinheit von 99.999% eingesetzt, welches in Glasampullen zu je 100 g zur Verfügung stand.

Bortrijodid wurde nach dem Verfahren von T. Renner (81) durch Umsetzung von Lithiumboranat mit Jod in n-Hexan dargestellt. Da sich aber herausstellte, daß das zur Verfügung stehende LiBH_4 völlig inaktiv war, wurde das von M. Druminski (36) modifizierte Verfahren angewandt, wobei das wohlfeilere NaBH_4 eingesetzt wird und die Reaktionszeit durch Zugabe von kristallinem LiH beim Mahlprozeß wesentlich verkürzt wird.



Die Umsetzung erfolgte in reinstem n-Hexan unter Rückflußkochen, wobei das Jod portionsweise zugegeben wurde. Nach vollständiger Entfärbung wurde die Reaktionslösung unter Stickstoff abfiltriert und das BJ_3 bei -60°C ausgefroren. Das n-Hexan wurde abdekantiert und die letzten Reste im HV abgezogen. Das so erhaltene Produkt war schwach rosa gefärbt und konnte durch leichtes Anwärmen verflüssigt und in geeignete Verdampfergefäße eingefüllt werden. Die Ausbeuten lagen im Durchschnitt bei ca. 55% der Theorie. Eine weitere, extreme Reinigung des BJ_3 durch Zonenschmelzen ist nach den Untersuchungen von W. Dietze (44) prinzipiell möglich, erschien aber im Rahmen dieser Arbeit nicht notwendig und zu aufwendig.

6.2 Reinstgase

Argon wurde als Trägergas für den Transport von BJ_3 -Dampf eingesetzt. Das von der Firma Linde AG, München gelieferte "Spezial Argon" hatte eine garantierte Reinheit von 99.99%.

Wasserstoff "nachgereinigt" wurde ebenfalls von der Firma Linde AG, München bezogen. Das Gas besaß eine Reinheit von 99.99%. Spuren von Restfeuchtigkeit wurden in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle ausgefroren.

Stickstoff: Der von der Firma Linde AG, München bezogene, "nachgereinigte" Stickstoff mußte in einer Stickstoff-Reinigungsanlage nachbehandelt werden. Er wurde zunächst über einen geheizten BTS-Katalysator geleitet, dann über wäßrige Chrom(II)-chlorid-Lösung, gesättigte KOH-Lösung, konzentrierte H_2SO_4 , KOH-Plättchen und schließlich durch Siccant (P_2O_5 auf Glaswolle).

Sauerstoff wurde in einer Reinheit von 99.998% von der Firma Deutsche L'air Liquide unter der Firmenbezeichnung A 48 geliefert.

6.3 Halogenide des Galliums und Germaniums

Galliumtrichlorid wurde nach G. Brauer (82) durch Chlorierung von Gallium bei Temperaturen von 300-350°C dargestellt und anschließend durch mehrfache Destillation in einem Zeppelinrohr gereinigt.

Germaniumtetrachlorid wurde durch Chlorieren von Germaniumpulver bei 150°-350°C nach G. Brauer (82) dargestellt und durch Destillation unter Stickstoff gereinigt.

Germaniumtetrabromid wurde nach L.M. Dennis (83) aus den Elementen bei 200°C dargestellt und durch Vakuumdestillation gereinigt. Letzte Spuren Brom wurden durch Destillation über fein verteiltem Cu beseitigt.

6.4 Weitere Ausgangsstoffe

2.4.6-Trichlorborazol wird nach K. Niedenzu und J.W. Dawson (86) am besten durch Umsetzung von NH_4Cl und BCl_3 in siedendem Chlorbenzol dargestellt. Hier wurde aber die Lösungsmittelfreie Umsetzung bei 220°C im Quarzrohr nach A.W. Laubengayer (84) durchgeführt.

Graphit wurde spektralrein in Form von Stäben und Scheibchen von der Firma Ringsdorf Werke GmbH, Bad Godesberg-Mehlem bezogen.

Gallium wurde freundlicherweise von der Firma Siemens AG, München in 99,999proz. Reinheit gespendet.

Germanium wurde ebenfalls von der Firma Siemens AG, München in Form von Abfallenden zonengezogener Stäbe kostenlos zur Verfügung gestellt.

7 Beschreibung der Versuche

7.1 Versuche 1-6: Pyrolytische Darstellung von Bornitrid-Überzügen auf Graphitscheibchen

Versuch 1: Gemeinsame Pyrolyse von NH₃ und BCl₃ an Graphit

Zweck: Das von C.E. Frahme (85) entwickelte Verfahren zur Darstellung von Bornitrid durch gemeinsame Pyrolyse von NH₃ und BCl₃ im Hochvakuum sollte auf seine Anwendbarkeit für das strömende System untersucht werden.

Durchführung: Substrattemperatur: 1300°C
Temperatur des BCl₃-Vorrats: -40°C
Dampfdruck des BCl₃: 62.5 Torr
Temperatur des NH₃-Vorrats: -78°C
Dampfdruck des NH₃: 44.5 Torr
Strömungsgeschwindigkeit des Trärgases (Stickstoff): je 5 l/h
Molverhältnis BCl₃ : NH₃ = 1.4 : 1

Die Reaktionspartner NH₃ und BCl₃ waren in zwei gekühlte Vorratsgefäße einkondensiert worden. Durch jedes der beiden Gefäße strömten je 5 Liter Stickstoff pro Stunde. Dabei wurden die den jeweiligen Dampfdrücken entsprechenden Anteile an gasförmigem NH₃ und BCl₃ mitgeführt und zum Pyrolyserohr transportiert. Trotz der großen Verdünnung mit Stickstoff reagierten die beiden Gase bereits vor Erreichen des Pyrolyserohres miteinander unter Bildung eines lockeren, weißen Festkörpers. Dadurch wurde das Zuleitungsrohr innerhalb von 40 Minuten verstopft, so daß der Versuch abgebrochen werden mußte. Immerhin gelangten aber mit dem Stickstoffstrom genügend feine Niederschlagspartikel auf das glühende Graphitscheibchen, wo sie pyrolysiert wurden. So war ein hinreichend dicker BN-Überzug entstanden, der aber porös war und keine zusammenhängende Schicht bildete.

Ergebnis: Poröse Abscheidung von BN, die als Pyrolyseunterlage ungeeignet ist.

Versuch 2: Darstellung von 2.4.6-Trichlorborazol

Zweck: Darstellung von 2.4.6-Trichlorborazol nach dem Verfahren von A.W. Laubengayer (84).



Durchführung: Ein Pyrexrohr, welches bis zur halben Länge mit abwechselnden Schichten lockerer Glaswolle und feingepulvertem, trockenem NH_4Cl gefüllt worden war, wurde im Röhrenofen auf $200\text{--}220^\circ\text{C}$ erwärmt und zur Beseitigung von Restfeuchtigkeit ca. 15 Min. im Stickstoffstrom ausgeheizt. Dann wurde ein langsamer, mit Stickstoff verdünnter Gasstrom von BCl_3 über das NH_4Cl geleitet. Das gebildete 2.4.6-Trichlorborazol sublimierte in den kälteren Teil des Rohres und schied sich dort in langen Kristallnadeln ab. Der BCl_3 -Strom wurde so eingestellt, daß am Ende des durch ein CaCl_2 -Rohr verschlossenen Systems immer noch stärkeres Rauchen zu beobachten war. Nach einer Zeit von 6-8 Stunden war im allgemeinen soviel Produkt entstanden, daß ein Verstopfen des Rohres zu befürchten war. Das Rohprodukt wurde dann unter Stickstoff entnommen und in einer Stickstoff-Falle aufbewahrt; zur weiteren Reinigung wurde das Präparat bei $60\text{--}80^\circ\text{C}$ im HV sublimiert.

Ergebnis: Beispielsweise entstanden bei einem Versuch aus 60 g Bortrichlorid 13.2 g 2.4.6-Trichlorborazol (42% der Theorie).

Versuch 3: Bildung und Pyrolyse von 2.4.6-Trichlorborazol in einer Einstufenreaktion

Zweck: Dieser Versuch sollte zeigen, ob die Pyrolyse von 2.4.6-Trichlorborazol, die nach der Gleichung



verläuft, zu brauchbaren BN-Überzügen führt. Es sollte ferner untersucht werden, ob es möglich ist, den direkten Einsatz von Trichlorborazol zu umgehen und die Synthese des zu pyrolysierenden Trichlorborazols unmittelbar in einem über dem glühenden Graphitscheibchen hängenden Quarzzylinder aus den Ausgangskomponenten NH_4Cl und BCl_3 durchzuführen.

Durchführung: Substrattemperatur: $1200\text{--}1350^\circ\text{C}$ ansteigend

Temperatur des BCl_3 -Vorrats: -40°C

Dampfdruck des BCl_3 : 62.5 Torr

Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases (N_2): 5 l/h

Pyrolysedauer: 3.5 h.

Nach Aufheizen des Graphitscheibchens auf 1200°C wurde der Quarzzylinder so nahe an die glühende Graphit-Oberfläche herangebracht, daß eine Sublimation des NH_4Cl gerade noch vermieden wurde. Dann wurde der mit BCl_3 beladene Stickstoffstrom

eingeschaltet. Dabei bildeten sich sofort dicke, weiße Beläge an der Quarzwand, welche eine Verfolgung des Reaktionsablaufes erschwerten.

Ergebnis: Sehr dünner Film von BN auf der Oberfläche des Graphits, nur unter dem Mikroskop erkennbar.

Versuch 4: Pyrolyse von 2.4.6-Trichlorborazol an Graphit im Stickstoffstrom bei 1300°C

Zweck: Durch unmittelbare Vorlage von Trichlorborazol in einem Quarzzylinder sollte ein höherer Dampfdruck und damit eine höhere Bornitrid-Abscheidungsrate erzielt werden als beim Versuch 3.

Durchführung: Substrattemperatur: 1300°C

Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases (N₂): 5 l/h

Pyrolysedauer: 2.5 h

Das Trichlorborazol wurde in einem Quarzzylinder über dem Graphitscheibchen aufgehängt. Durch entsprechendes Heranfahren an den Glühkörper wurde der Inhalt zum Schmelzen gebracht und schließlich bei leichtem Sieden gehalten. Die dabei abgegebenen Dämpfe wurden vom nachströmenden Stickstoff an das Graphitscheibchen herangeführt.

Ergebnis: Dichte, bis zu 1.5 mm dicke, amorphe Abscheidung von BN an der Oberfläche (Dichte 1.80 g/cm³). Auf der Unterseite des Graphitscheibchens keine BN-Abscheidung. Das Verfahren ist wenig geeignet, da die Verteilung des abgeschiedenen Bornitrids auf dem Scheibchen uneinheitlich ist.

Versuch 5: Pyrolyse von 2.4.6-Trichlorborazol an Graphit im Hochvakuum

Zweck: Es sollte untersucht werden, ob die Pyrolyse von Trichlorborazol im Hochvakuum zu gleichmäßigeren BN-Abscheidungen führt.

Durchführung: Substrattemperatur: 1200°C

Temperatur des TCB-Vorrats: +80°C

Pyrolysedauer: 3 h.

In einer HV-Apparatur (s. Abb. 27) wurde Trichlorborazol von einer auf 80°C geheizten Falle in zwei mit flüssigem Stickstoff gekühlte Fallen umsublimiert. An einem im Sublimationsweg liegenden Graphitscheibchen wurde bei 1200°C der größte Teil zu Bornitrid und Chlorwasserstoff zersetzt. An der Gefäßwand bildeten sich dabei

schwache, weiße Beschläge. Über dem Scheibchen erschien an der Wand des Quarzrohres im Verlauf der Pyrolyse ein farbloser, zähflüssiger Belag, welcher im HV ständig Gasblasen abgab. Dadurch wurden Spritzer dieser viskosen Substanz auf die glühende Graphitoberfläche befördert, was zur Folge hatte, daß die sonst glatte Oberfläche mit BN-Fäden überzogen war.

Ergebnis: Zu hoher Dampfdruck des Trichlorborazols verursacht eine zu rasche Sublimation des Präparats. Das abgeschiedene BN ist unbrauchbar, da seine Oberfläche für die Verwendung bei späteren Borabscheidungen viel zu uneben ist.

Versuch 6: Pyrolyse von 2.4.6-Trichlorborazol im Hochvakuum bei geringerer Sublimationsgeschwindigkeit

Zweck: Es mußte nachgeprüft werden, ob die in Versuch 5 aufgetretenen Komplikationen durch Einstellung eines niedrigeren Trichlorborazol-Dampfdrucks vermieden werden können.

Durchführung: Substrattemperatur: 1200°C
Temperatur des Trichlorborazol-Vorrats: +60°C
Dampfdruck des Trichlorborazols: 3 Torr
Pyrolysedauer: 3 h.

Ergebnis: Die bei Versuch 5 beobachtete Bildung viskoser Zersetzungsprodukte an der Gefäßwand trat nicht mehr auf. Dafür waren bei dem verminderten Dampfdruck zum Teil Glimmentladungen zu beobachten. Die erhaltene BN-Abscheidung war glatt und zusammenhängend, sie hatte eine Dichte von 1.95 g/cm³ und war röntgenamorph.

7.2 Versuche 7-12: Darstellung reiner Bormodifikationen durch Pyrolyse von BCl₃-H₂ und BJ₃-Ar-Gemischen auf Bornitrid als Substrat.

Versuch 7: Pyrolyse von BCl₃-H₂ bei 1000°C

Durchführung: Substrattemperatur: 1000°C
Temperatur des BCl₃-Vorrats: -40°C
Dampfdruck des BCl₃: 62.5 Torr
Strömungsgeschwindigkeit des H₂: 10 l/h
Mol% H₂ im Synthesegas: 92
Mol% BCl₃ im Synthesegas: 8
Pyrolysedauer: 2 h.

Farbe und makroskopisches Aussehen der Schicht: nicht trennbare, brüchige, rotbraune Mischung.

Gebildete Phase: nicht trennbares Gemisch aus α - und β -rhomboedrischem Bor

Kristallinität: mikrokristallin

Versuch 8: Pyrolyse von $\text{BCl}_3\text{-H}_2$ bei 1200°C

Durchführung: Substrattemperatur: 1200°C

Temperatur des BCl_3 -Vorrats: -40°C

Dampfdruck des BCl_3 : 62.5 Torr

Strömungsgeschwindigkeit des H_2 : 10 l/h

Mol% H_2 im Synthesegas: 92

Mol% BCl_3 im Synthesegas: 8

Pyrolysedauer: 2 h.

Farbe und makroskopisches Aussehen der Schicht: a) grobkristallin, schwarz

b) mikrokristallin, grau

Gebildete Phasen: a) 95-100% II-tetragonales Bor

b) 0-5% β -rhomboedrisches Bor

Dichte (g/cm^3): a) 2.36 b) 2.34-2.36

Kristallinität: grob- und einkristallin

Versuch 9: Pyrolyse von $\text{BCl}_3\text{-H}_2$ bei 1400°C

Durchführung: Substrattemperatur: 1400°C

Temperatur des BCl_3 -Vorrats: -40°C

Dampfdruck des BCl_3 : 62.5 Torr

Strömungsgeschwindigkeit des H_2 : 10 l/h

Mol% H_2 im Synthesegas: 92

Mol% BCl_3 im Synthesegas: 8

Dauer der Pyrolyse: 2 h.

Farbe und makroskopisches Aussehen der Schicht: a) grobkristallin, schwarz

b) mikrokristallin, grau

Gebildete Phase: a) 20% II-tetragonales Bor

b) 80% β -rhomboedrisches Bor

Dichte (g/cm^3): a) 2.36 b) 2.34-2.36

Kristallinität: a) mikrokristallin b) grob- und einkristallin

Versuch 10: Pyrolyse von BJ_3 -Ar bei 1000°C

Durchführung: Substrattemperatur: 1000°C
Temperatur des BJ_3 -Vorrats: 100°C
Dampfdruck des BJ_3 : 40 Torr
Strömungsgeschwindigkeit des Argons: 6 l/h
Pyrolysedauer: 6 h.

Farbe und makroskopisches Aussehen der Schicht: a) am Rand rotbraune, brüchige Mischung
b) in der Mitte dunkle, kristalline Schicht

Gebildete Phase: a) nicht trennbares Gemisch von α - und β -rhomboedrischem Bor
b) α -rhomboedrisches Bor

Kristallinität: mikrokristallin

Versuch 11: Pyrolyse von BJ_3 -Ar bei 1200°C

Durchführung: Substrattemperatur: 1200°C
Temperatur des BJ_3 -Vorrats: 100°C
Dampfdruck des BJ_3 : 40 Torr
Strömungsgeschwindigkeit des Argons: 6 l/h
Pyrolysedauer: 5 h.

Farbe und makroskopisches Aussehen der Schicht: graue, etwas uneinheitliche Abscheidung

Gebildete Phase: β -rhomboedrisches Bor

Kristallinität: fein- bis grobkristallin

Versuch 12: Pyrolyse von BJ_3 -Ar bei 1400°C

Durchführung: Substrattemperatur: 1400°C
Temperatur des BJ_3 -Vorrats: 100°C
Dampfdruck des BJ_3 : 40 Torr
Strömungsgeschwindigkeit des Argons: 6 l/h
Pyrolysedauer: 8 h.

Farbe und makroskopisches Aussehen der Schicht: grau bis grauschwarz, z.T. blumenkohlartige Auswüchse

Gebildete Phase: β -rhomboedrisches Bor

Kristallinität: fein- bis grobkristallin; Whiskerbildung

7.3 Versuche 13-21: Pyrolysen von $\text{BCl}_3\text{-N}_2\text{-H}_2$ -Gemischen bei variablem N_2 -Anteil im Synthesegas auf Bornitrid als Substrat

Versuch 13: Pyrolyse von $\text{BCl}_3\text{-N}_2\text{-H}_2$ bei 1050°C mit einem Molverhältnis von $\text{BCl}_3 : \text{N}_2 = 1 : 13$

Durchführung: Substrattemperatur: 1050°C

Temperatur des BCl_3 -Vorrats: -40°C

Dampfdruck des BCl_3 : 62.5 Torr

Strömungsgeschwindigkeit des H_2 : 5.85 l/h

Strömungsgeschwindigkeit des N_2 : 6.75 l/h

Mol% H_2 im Synthesegas: 45

Mol% N_2 im Synthesegas: 51

Mol% BCl_3 im Synthesegas: 4

Pyrolysedauer: 2 h.

Farbe und makroskopisches Aussehen der Schicht: nicht trennbare, brüchige, rotbraune Mischung

Gebildete Phasen: α - und β -rhomboedrisches Bor

Kristallinität: mikrokristallin

Versuch 14: Pyrolyse von $\text{BCl}_3\text{-N}_2\text{-H}_2$ bei 1200°C mit einem Molverhältnis von $\text{BCl}_3 : \text{N}_2 = 1 : 13$

Durchführung: Substrattemperatur: 1200°C

Temperatur des BCl_3 -Vorrats: -40°C

Dampfdruck des BCl_3 : 62.5 Torr

Strömungsgeschwindigkeit des H_2 : 5.2 l/h

Strömungsgeschwindigkeit des N_2 : 6.15 l/h

Mol% H_2 im Synthesegas: 44

Mol% N_2 im Synthesegas: 52

Mol% BCl_3 im Synthesegas: 4

Pyrolysedauer: 3 h.

Farbe und makroskopisches Aussehen der Schicht: blauschwarz glänzende, grobkristalline Schicht

Gebildete Phase: 100% I-tetragonales Gitter
Dichte (g/cm^3): 2.42-2.44
Kristallinität: grobkristallin, enthält Einkristalle

Versuch 15: Pyrolyse von $\text{BCl}_3\text{-N}_2\text{-H}_2$ bei 1200°C mit einem Molverhältnis von $\text{BCl}_3 : \text{N}_2 = 1 : 6$

Durchführung: Substrattemperatur: 1200°C
Temperatur des BCl_3 -Vorrats: -36°C
Dampfdruck des BCl_3 : 80 Torr
Strömungsgeschwindigkeit des H_2 : 7.25 l/h
Strömungsgeschwindigkeit des N_2 : 4.50 l/h
Mol% H_2 im Synthesegas: 58
Mol% N_2 im Synthesegas: 36
Mol% BCl_3 im Synthesegas: 6
Pyrolysedauer: 6.5 h.

Farbe und makroskopisches Aussehen der Schicht: einheitlich grobkristallines,
blauschwarz glänzendes Produkt

Gebildete Phase: 100% I-tetragonales Gitter
Dichte (g/cm^3): 2.42
Kristallinität: grobkristallin

Versuch 16: Pyrolyse von $\text{BCl}_3\text{-N}_2\text{-H}_2$ bei 1200°C und einem Molverhältnis von $\text{BCl}_3 : \text{N}_2 = 1 : 3.7$

Durchführung: Substrattemperatur: 1200°C
Temperatur des BCl_3 -Vorrats: -35°C
Dampfdruck des BCl_3 : 85 Torr
Strömungsgeschwindigkeit des H_2 : 9.5 l/h
Strömungsgeschwindigkeit des N_2 : 4.0 l/h
Mol% H_2 im Synthesegas: 65
Mol% N_2 im Synthesegas: 27.5
Mol% BCl_3 im Synthesegas: 7.5
Pyrolysedauer: 5 h.

Farbe und makroskopisches Aussehen der Schicht: etwas uneinheitliche, dunkel
glänzende Schicht

Gebildete Phase: 100% I-tetragonales Gitter

Dichte (g/cm^3): 2.42-2.43

Kristallinität: fein- bis grobkristallin

Versuch 17: Pyrolyse von $\text{BCl}_3\text{-N}_2\text{-H}_2$ bei 1200°C und einem Molverhältnis von $\text{BCl}_3 : \text{N}_2 = 1 : 1.7$

Durchführung: Substrattemperatur: 1200°C

Temperatur des BCl_3 -Vorrats: -40°C

Dampfdruck des BCl_3 : 62.5 Torr

Strömungsgeschwindigkeit des H_2 : 9.4 l/h

Strömungsgeschwindigkeit des N_2 : 0.47 l/h

Mol% H_2 im Synthesegas: 88

Mol% N_2 im Synthesegas: 7.5

Mol% BCl_3 im Synthesegas: 4.5

Pyrolysedauer: 3 h.

Farbe und makroskopisches Aussehen der Schicht: uneinheitlich, grau
z.T. dunkel-glänzend

Gebildete Phasen: a) β -rhomboedrisches Bor ca. 60%

b) II-tetragonales Bor ca. 20%

c) I-tetragonales Bor ca. 20%

Dichte (g/cm^3): a) 2.28-2.29 b) 2.36 c) 2.39-2.40

Kristallinität: mikro- bis feinkristallin

Versuch 18: Pyrolyse von $\text{BCl}_3\text{-N}_2\text{-H}_2$ bei 1200°C und einem Molverhältnis von $\text{BCl}_3 : \text{N}_2 = 1 : 0.13$

Durchführung: Substrattemperatur: 1200°C

Temperatur des BCl_3 -Vorrats: -40°C

Dampfdruck des BCl_3 : 62.5 Torr

Strömungsgeschwindigkeit des H_2 : 10 l/h

Strömungsgeschwindigkeit des N_2 : 0.1 l/h

Mol% H_2 im Synthesegas: 91.5

Mol% N_2 im Synthesegas: 1.0

Mol% BCl_3 im Synthesegas: 7.5

Pyrolysedauer: 3 h

Farbe und makroskopisches Aussehen der Schicht: uneinheitlich, grau; überwiegend mikrokristallin

Gebildete Phasen: a) ca. 90% β -rhomboedrisches Bor
b) ca. 5-10% II-tetragonales Bor
c) ca. 0-5% I-tetragonales Bor

Dichte (g/cm^3): a) 2.34 b) 2.36 c) 2.37-2.40

Kristallinität: fein- bis mikrokristallin

Versuch 19: Pyrolyse von $\text{BCl}_3\text{-N}_2\text{-H}_2$ bei 1400°C und einem Molverhältnis von $\text{BCl}_3 : \text{N}_2 = 1 : 13$

Durchführung: Substrattemperatur: 1400°C
Temperatur des BCl_3 -Vorrats: -40°C
Dampfdruck des BCl_3 : 62.5 Torr
Strömungsgeschwindigkeit des H_2 : 6 l/h
Strömungsgeschwindigkeit des N_2 : 6.5 l/h
Mol% H_2 im Synthesegas: 46.2
Mol% N_2 im Synthesegas: 50
Mol% BCl_3 im Synthesegas: 3.8
Pyrolysedauer: 3 h.

Farbe und makroskopisches Aussehen der Schicht: einheitlich, blauschwarz glänzend

Gebildete Phase: I-tetragonales Bor

Dichte (g/cm^3): 2.45-2.47

Kristallinität: grobkristallin mit Einkristallen

Versuch 20: Pyrolyse von $\text{BCl}_3\text{-N}_2\text{-H}_2$ bei 1400°C und einem Molverhältnis von $\text{BCl}_3 : \text{N}_2 = 1 : 0.5$

Durchführung: Substrattemperatur: 1400°C
Temperatur des BCl_3 -Vorrats: -40°C
Dampfdruck des BCl_3 : 62.5 Torr
Strömungsgeschwindigkeit des H_2 : 10.25 l/h
Strömungsgeschwindigkeit des N_2 : 0.43 l/h
Mol% H_2 im Synthesegas: 89
Mol% N_2 im Synthesegas: 3.7
Mol% BCl_3 im Synthesegas: 7.3
Pyrolysedauer: 2 h.

Farbe und makroskopisches Aussehen der Schicht: uneinheitlich, überwiegend grob-kristallin, dazwischen graue mikrokristalline Bereiche

Gebildete Phasen: 1) ca. 70% I-tetragonales Bor
2) ca. 30% β -rhomboedrisches Bor

Dichte (g/cm^3): 1) 2.47 2) 2.335

Kristallinität: 1) grobkristallin 2) mikrokristallin

Versuch 21: Pyrolyse von $\text{BCl}_3\text{-N}_2\text{-H}_2$ bei 1400°C und einem Molverhältnis von $\text{BCl}_3 : \text{N}_2 = 1 : 0.13$

Durchführung: Substrattemperatur: 1400°C

Temperatur des BCl_3 -Vorrats: -40°C

Dampfdruck des BCl_3 : 62.5 Torr

Strömungsgeschwindigkeit des H_2 : 10 l/h

Strömungsgeschwindigkeit des N_2 : 0.1 l/h

Mol% H_2 im Synthesegas: 91.5

Mol% N_2 im Synthesegas: 1.0

Mol% BCl_3 im Synthesegas: 7.5

Pyrolysedauer: 2 h.

Farbe und makroskopisches Aussehen der Schicht: fast einheitlich grau, dazwischen einzelne, dunkel-glänzende Kristalle

Gebildete Phasen: 1) ca. 99% β -rhomboedrisches Bor
2) ca. 1% I-tetragonales Bor

Dichte (g/cm^3): 1) 2.33-2.34 2) 2.37

Kristallinität: fein- bis mikrokristallin

7.4 Versuche 22-31: Pyrolysen von $\text{BBr}_3\text{-N}_2\text{-H}_2$ -Gemischen auf Bornitrid bei variabler Substrattemperatur

Versuch 22: Pyrolyse von $\text{BBr}_3\text{-N}_2\text{-H}_2$ bei 950°C

Durchführung: Substrattemperatur: 950°C

Temperatur des BBr_3 -Vorrats: 25°C

Dampfdruck des BBr_3 : 68 Torr

Strömungsgeschwindigkeit des H_2 : 4 l/h

Strömungsgeschwindigkeit des N_2 : 4 l/h

Mol% H_2 im Synthesegas: 48

Mol% N_2 im Synthesegas: 48

Mol% BBr_3 im Synthesegas: 4

Molverhältnis $BBr_3 : N_2 = 1 : 12$

Pyrolysedauer: 3 h.

Farbe und makroskopisches Aussehen der Schicht: dünne, metallischglänzende Schicht,
darauf mattbraune, poröse Ab-
scheidung

gebildete Phasen: α - und β -rhomboedrisches Bor

Kristallinität: mikrokristallin

Versuch 23: Pyrolyse von $BBr_3-N_2-H_2$ bei $1000^{\circ}C$

Durchführung: Substrattemperatur: $1000^{\circ}C$

Temperatur des BBr_3 -Vorrats: $25^{\circ}C$

Dampfdruck des BBr_3 : 68 Torr

Strömungsgeschwindigkeit des H_2 : 4 l/h

Strömungsgeschwindigkeit des N_2 : 4 l/h

Mol% H_2 im Synthesegas: 48

Mol% N_2 im Synthesegas: 48

Mol% BBr_3 im Synthesegas: 4

Molverhältnis $BBr_3 : N_2 = 1 : 12$

Pyrolysedauer: 4 h.

Farbe und makroskopisches Aussehen der Schicht: 1) sehr dünne, metallisch glänzende
Schicht
2) darauf rothbraune, brüchige Ab-
scheidung

Gebildete Phasen: 1) I-tetragonales Bor
2) Mischphase aus α - und β -rhomboedrischem Bor

Dichte (g/cm^3): 1) 2.407 2) 2.37-2.41

Kristallinität: mikrokristallin

Versuch 24: Pyrolyse von $BBr_3-N_2-H_2$ bei $1100^{\circ}C$

Durchführung: Substrattemperatur: $1100^{\circ}C$

Temperatur des BBr_3 -Vorrats: $25^{\circ}C$

Dampfdruck des BBr_3 : 68 Torr

Strömungsgeschwindigkeit des H_2 : 4 l/h

Strömungsgeschwindigkeit des N_2 : 4 l/h

Mol% H_2 im Synthesegas: 48

Mol% N_2 im Synthesegas: 48

Mol% BBr_3 im Synthesegas: 4

Molverhältnis $BBr_3 : N_2 = 1 : 12$

Pyrolysedauer: 4 h

Farbe und makroskopisches Aussehen der Schicht: 1) mikrokristalline, metallisch glänzende Schicht
2) darauf rotbraune, brüchige Abscheidung

Gebildete Phasen: 1) I-tetragonales Bor
2) Mischphase aus α - und β -rhomboedrischem Bor

Dichte (g/cm^3): 1) 2.41 2) 2.37-2.40

Kristallinität: mikrokristallin

Versuch 25: Pyrolyse von BBr_3 - N_2 - H_2 bei $1150^\circ C$

Durchführung: Substrattemperatur: $1150^\circ C$

Temperatur des BBr_3 -Vorrats: $25^\circ C$

Dampfdruck des BBr_3 : 68 Torr

Strömungsgeschwindigkeit des H_2 : 4 l/h

Strömungsgeschwindigkeit des N_2 : 4 l/h

Mol% H_2 im Synthesegas: 48

Mol% N_2 im Synthesegas: 48

Mol% BBr_3 im Synthesegas: 4

Molverhältnis $BBr_3 : N_2 = 1 : 12$

Pyrolysedauer: 3 h.

Farbe und makroskopisches Aussehen der Schicht: 1) feinkristalline Abscheidung
2) wenig aufgelagertes, rotbraunes, brüchiges Material

Gebildete Phasen: 1) I-tetragonales Bor
2) Mischphase aus α - und β -rhomboedrischem Bor

Dichte (g/cm^3): 1) 2.406 2) 2.33-2.38

N-Gehalt von 1) in Gew. %: 2.40

Kristallinität: 1) feinkristallin 2) mikrokristallin

Versuch 26: Pyrolyse von $\text{BBr}_3\text{-N}_2\text{-H}_2$ bei 1200°C

Durchführung: Substrattemperatur: 1200°C
Temperatur des BBr_3 -Vorrats: 25°C
Dampfdruck des BBr_3 : 68 Torr
Strömungsgeschwindigkeit des H_2 : 4 l/h
Strömungsgeschwindigkeit des N_2 : 4 l/h
Mol% H_2 im Synthesegas: 48
Mol% N_2 im Synthesegas: 48
Mol% BBr_3 im Synthesegas: 4
Molverhältnis $\text{BBr}_3 : \text{N}_2 = 1 : 12$
Pyrolysedauer: 4 h.

Farbe und makroskopisches Aussehen der Schicht: einheitliche, blauschwarz
glänzende Schicht

Gebildete Phase: I-tetragonales Bor

Dichte (g/cm^3): 2.424

N-Gehalt in Gew.%: 3.24

Kristallinität: grobkristallin

Versuch 27: Pyrolyse von $\text{BBr}_3\text{-N}_2\text{-H}_2$ bei 1200°C mit einstündiger Unterbrechung des N_2 -Stromes zur Darstellung eines 3-Schichtenprofils

Durchführung: Substrattemperatur: 1200°C
Temperatur des BBr_3 -Vorrats: 25°C
Dampfdruck des BBr_3 : 68 Torr
Strömungsgeschwindigkeit des H_2 : 4 l/h
Strömungsgeschwindigkeit des N_2 : 4 l/h - 0 l/h - 4 l/h
Mol% H_2 im Synthesegas: 48 / 92 / 48
Mol% N_2 im Synthesegas: 48 / 0 / 48
Mol% BBr_3 im Synthesegas: 4 / 8 / 4
Molverhältnis $\text{BBr}_3 : \text{N}_2 = 1 : 12$
Pyrolysedauer: 5 h (2 h / 1 h / 2 h).

Farbe und makroskopisches Aussehen der Schicht:

- 1) innerste Schicht: hell metallisch-glänzend
- 2) mittlere Schicht: pechschwarz glänzend, kleine Körnchen rot durchscheinend
- 3) äußere Schicht: hell metallisch glänzend

Gebildete Phasen: 1) I-tetragonales Bor
2) amorphes Bor.
3) I-tetragonales Bor

Dichte (g/cm^3): 1) 2.43 2) 2.35 3) 2.425

Kristallinität: 1) feinkristallin 2) amorph 3) feinkristallin

Versuch 28: Pyrolyse von $\text{BBr}_3\text{-N}_2\text{-H}_2$ bei 1300°C

Durchführung: Substrattemperatur: 1300°C

Temperatur des BBr_3 -Vorrats: 25°C

Dampfdruck des BBr_3 : 68 Torr

Strömungsgeschwindigkeit des H_2 : 4 l/h

Strömungsgeschwindigkeit des N_2 : 4 l/h

Mol% H_2 im Synthesegas: 48

Mol% N_2 im Synthesegas: 48

Mol% BBr_3 im Synthesegas: 4

Molverhältnis $\text{BBr}_3 : \text{N}_2 = 1 : 12$

Pyrolysedauer: 3.5 h.

Farbe und makroskopisches Aussehen der Schicht: einheitlich blauschwarz glänzende Schicht

Gebildete Phase: I-tetragonales Bor

Dichte (g/cm^3): 2.452

N-Gehalt in Gew. %: 4.27

Kristallinität: grobkristallin mit Einkristallen

Versuch 29: Pyrolyse von $\text{BBr}_3\text{-N}_2\text{-H}_2$ bei 1400°C

Durchführung: Substrattemperatur: 1400°C

Temperatur des BBr_3 -Vorrats: 25°C

Dampfdruck des BBr_3 : 68 Torr

Strömungsgeschwindigkeit des H_2 : 4 l/h

Strömungsgeschwindigkeit des N_2 : 4 l/h

Mol% H_2 im Synthesegas: 48

Mol% N_2 im Synthesegas: 48

Mol% BBr_3 im Synthesegas: 4

Molverhältnis $\text{BBr}_3 : \text{N}_2 = 1 : 12$

Pyrolysedauer: 3 h.

Farbe und makroskopisches Aussehen der Schicht: blauschwarze, senkrecht zur Oberfläche gewachsene, bis zu 2 mm lange Einkristalle

Gebildete Phase: I-tetragonales Bor

Dichte (g/cm^3): 2.46

N-Gehalt in Gew. %: 4.50

Kristallinität: grobkristallin mit Einkristallen und Borwhiskern

Versuch 30: Pyrolyse von $\text{BCl}_3\text{-N}_2\text{-H}_2$ bei 1500°C

Durchführung: Substrattemperatur: 1500°C

Temperatur des BCl_3 -Vorrats: -40°C

Dampfdruck des BCl_3 : 62.5 Torr

Strömungsgeschwindigkeit des H_2 : 6 l/h

Strömungsgeschwindigkeit des N_2 : 6 l/h

Mol % H_2 im Synthesegas: 48

Mol % N_2 im Synthesegas: 48

Mol % BCl_3 im Synthesegas: 4

Molverhältnis $\text{BCl}_3 : \text{N}_2 = 1 : 12$

Pyrolysedauer: 2 h.

Farbe und makroskopisches Aussehen der Schicht:

a) blauschwarze Einkristalle und Whisker

b) weiße büschelförmige Whisker

Gebildete Phasen: a) I-tetragonales Bor b) Bornitrid BN

Dichte (g/cm^3): 2.44

Kristallinität: grobkristallin, viele Einkristalle

Versuch 31: Pyrolyse von $\text{BBr}_3\text{-N}_2\text{-H}_2$ bei 1600°C

Durchführung: Substrattemperatur: 1600°C

Temperatur des BBr_3 -Vorrats: 25°C

Dampfdruck des BBr_3 : 68 Torr

Strömungsgeschwindigkeit des H_2 : 7.5 l/h

Strömungsgeschwindigkeit des N_2 : 0.5 l/h

Mol % H_2 im Synthesegas: 86

Mol % N_2 im Synthesegas: 6

Mol % BBr_3 im Synthesegas: 8

Molverhältnis $\text{BBr}_3 : \text{N}_2 = 1 : 0.75$

Pyrolysedauer: 2,5 h.

Farbe und makroskopisches Aussehen der Schicht: wie bei Versuch 30), jedoch weniger BN

Gebildete Phasen: 1) I-tetragonales Bor 2) Bornitrid BN

Kristallinität: grobkristallin mit Einkristallen

7.5 Versuche 32-33: Pyrolysen von BJ_3 in Gegenwart von Stickstoff auf Bornitrid als Substrat

Versuch 32: Pyrolyse von $\text{BJ}_3\text{-N}_2$

Durchführung: Substrattemperatur: 3 Stunden 1200°C , 3 Stunden 1300°C

Temperatur des BJ_3 -Vorrats: 100°C

Dampfdruck des BJ_3 : 40 Torr

Strömungsgeschwindigkeit des N_2 : 6 l/h

Mol% N_2 im Synthesegas: 95

Mol% BJ_3 im Synthesegas: 5

Molverhältnis $\text{BJ}_3 : \text{N}_2 = 1 : 19$

Pyrolysedauer: 6 h.

Farbe und makroskopisches Aussehen der Schicht: 1) schwarze, sehr lockere Abscheidung

2) darüber feinkristalline Kruste

Gebildete Phasen: 1) amorphes Bor 2) α -rhomboedrisches Bor

Kristallinität: 1) amorph 2) mikrokristallin, feinkristallin

Versuch 33: Pyrolyse von $\text{BJ}_3\text{-N}_2\text{-H}_2$

Durchführung: Substrattemperatur: 1200°C

Temperatur des BJ_3 -Vorrats: 100°C

Dampfdruck des BJ_3 : 40 Torr

Strömungsgeschwindigkeit des H_2 : 7 l/h

Strömungsgeschwindigkeit des N_2 : 3 l/h

Mol% H_2 im Synthesegas: 67.5

Mol% N_2 im Synthesegas: 29.0

Mol% BJ_3 im Synthesegas: 3.5

Molverhältnis $\text{BJ}_3 : \text{N}_2 = 1 : 8.3$

Pyrolysedauer: 5.5 h

Farbe und makroskopisches Aussehen der Schicht: etwas uneinheitlich; dunkel glänzendes feinkristallines Material

Gebildete Phase: I-tetragonales Bor

Dichte (g/cm^3): 2.42-2.425

Kristallinität: mikro- bis feinkristallin

7.6 Versuche 34-38: Pyrolysen von $\text{BCl}_3\text{-O}_2\text{-H}_2$ -Gemischen auf Bornitrid bei variablem Molverhältnis $\text{BCl}_3 : \text{O}_2$ und variabler Substrattemperatur

Versuch 34: Pyrolyse von $\text{BCl}_3\text{-O}_2\text{-H}_2$ bei 1400°C und einem Molverhältnis von $\text{BCl}_3 : \text{O}_2 = 1 : 0.6$

Durchführung: Substrattemperatur: 1400°C

Temperatur des BCl_3 -Vorrats: -40°C

Dampfdruck des BCl_3 : 62.5 Torr

Strömungsgeschwindigkeit des H_2 : 10 l/h

Strömungsgeschwindigkeit des O_2 : 0.5 l/h

Mol% H_2 im Synthesegas: 88.5

Mol% O_2 im Synthesegas: 4.5

Mol% BCl_3 im Synthesegas: 7.0

Molverhältnis $\text{BCl}_3 : \text{O}_2 = 1 : 0.6$

Pyrolysedauer: 2 h

Farbe und makroskopisches Aussehen der Schicht: einheitliche, milchig-weiße Schicht

Gebildete Phase: Boroxyd B_2O_3

Dichte (g/cm^3): 2.145

Kristallinität: amorph

Versuch 35: Pyrolyse von $\text{BCl}_3\text{-O}_2\text{-H}_2$ bei 1400°C und einem Molverhältnis von $\text{BCl}_3 : \text{O}_2 = 0.36$

Durchführung: Substrattemperatur: 1400°C

Temperatur des BCl_3 -Vorrats: -40°C

Dampfdruck des BCl_3 : 62.5 Torr

Strömungsgeschwindigkeit des H_2 : 10 l/h

Strömungsgeschwindigkeit des O_2 : 0.3 l/h

Mol% H_2 im Synthesegas: 90

Mol% O_2 im Synthesegas: 2.7

Mol% BCl_3 im Synthesegas: 7.4

Molverhältnis $BCl_3 : O_2 = 1 : 0.36$

Pyrolysedauer: 2 h.

Farbe und makroskopisches Aussehen der Schicht: fast einheitlich grau, teilweise metallisch glänzend; weiße Körner

Gebildete Phasen: 1) ca. 99% β -rhomboedrisches Bor

2) ca. 1% Boroxyd B_2O_3

Dichte (g/cm^3): 1) 2.33-2.335

Kristallinität: mikro- bis feinkristallin

Versuch 36: Pyrolyse von $BCl_3-O_2-H_2$ bei $1400^\circ C$ und einem Molverhältnis von $BCl_3 : O_2 = 1 : 0.1$

Durchführung: Substrattemperatur: $1400^\circ C$

Temperatur des BCl_3 -Vorrats: $-40^\circ C$

Dampfdruck des BCl_3 : 62.5 Torr

Strömungsgeschwindigkeit des H_2 : 10 l/h

Strömungsgeschwindigkeit des O_2 : 0.08 l/h

Mol% H_2 im Synthesegas: 91.7

Mol% O_2 im Synthesegas: 0.7

Mol% BCl_3 im Synthesegas: 7.5

Molverhältnis $BCl_3 : O_2 = 1 : 0.1$

Pyrolysedauer: 3.5 h.

Farbe und makroskopisches Aussehen der Schicht: einheitlich grau, matt glänzend

Gebildete Phasen: 1) β -rhomboedrisches Bor 2) II-tetragonales Bor

Kristallinität: fein- bis grobkristallin

Versuch 37: Pyrolyse von $BCl_3-O_2-H_2$ bei $1200^\circ C$ und einem Molverhältnis von $BCl_3 : O_2 = 1 : 0.24$

Durchführung: Substrattemperatur: $1200^\circ C$

Temperatur des BCl_3 -Vorrats: $-40^\circ C$

Dampfdruck des BCl_3 : 62.5 Torr

Strömungsgeschwindigkeit des H_2 : 10 l/h

Strömungsgeschwindigkeit des O_2 : 0.2 l/h

Mol% H_2 im Synthesegas: 90.7

Mol% O_2 im Synthesegas: 1.8

Mol% BCl_3 im Synthesegas: 7.5

Molverhältnis $BCl_3 : O_2 = 1 : 0.24$

Pyrolysedauer: 2 h.

Farbe und makroskopisches Aussehen der Schicht: 1) mattgrau, mikrokristallin
2) grau-glänzend, grobkristallin
3) weiß, amorph

Gebildete Phasen: 1) ca. 90% β -rhomboedrisches Bor 2) ca. 10% II-tetragonales Bor
3) wenig Boroxyd

Dichte (g/cm^3): 1) 2.315 2) 2.35-2.36

Kristallinität: 1) mikrokristallin 2) fein-bis grobkristallin 3) amorph

Versuch 38: Pyrolyse von BCl_3 - O_2 - H_2 bei $1200^\circ C$ und einem Molverhältnis von
 $BCl_3 : O_2 = 1 : 0.1$

Durchführung: Substrattemperatur: $1200^\circ C$

Temperatur des BCl_3 -Vorrats: $-40^\circ C$

Dampfdruck des BCl_3 : 62.5 Torr

Strömungsgeschwindigkeit des H_2 : 10 l/h

Strömungsgeschwindigkeit des O_2 : 0.085 l/h

Mol% H_2 im Synthesegas: 91.6

Mol% O_2 im Synthesegas: 0.8

Mol% BCl_3 im Synthesegas: 7.6

Molverhältnis $BCl_3 : O_2 = 1 : 0.1$

Pyrolysedauer: 3.5 h

Farbe und makroskopisches Aussehen der Schicht: graue, uneinheitliche Abscheidung,
z.T. blumenkohlartige Auswüchse

Gebildete Phasen: 1) β -rhomboedrisches Bor 2) II-tetragonales Bor

Dichte (g/cm^3): 2.34-2.36

Kristallinität: fein- bis grobkristallin

7.7 Versuche 39-45: Pyrolysen von $\text{BJ}_3\text{-O}_2\text{-Ar}$ -Gemischen auf Bornitrid als Substrat bei variablem Molverhältnis $\text{BJ}_3 : \text{O}_2$ und variabler Substrattemperatur

Versuch 39: Pyrolyse von $\text{BJ}_3\text{-O}_2\text{-Ar}$ bei 1200°C und einem Molverhältnis von $\text{BJ}_3 : \text{O}_2 = 1 : 0.66$

Durchführung: Substrattemperatur: 1200°C
Temperatur des BJ_3 -Vorrats: 100°C
Dampfdruck des BJ_3 : 40 Torr
Strömungsgeschwindigkeit des Ar: 6 l/h
Strömungsgeschwindigkeit des O_2 : 0.2 l/h
Mol% Ar im Synthesegas: 92
Mol% O_2 im Synthesegas: 3.2
Mol% BJ_3 im Synthesegas: 4.8
Molverhältnis $\text{BJ}_3 : \text{O}_2 = 1 : 0.66$
Pyrolysedauer: 8 h

Farbe und makroskopisches Aussehen der Schicht: BN-Überzug zum großen Teil aboxydiert, große Stelle mit milchig-weißer Phase

Gebildete Phase: glasiges Boroxyd B_2O_3

Kristallinität: amorph

Versuch 40: Pyrolyse von $\text{BJ}_3\text{-O}_2\text{-Ar}$ bei 1200°C und einem Molverhältnis von $\text{BJ}_3 : \text{O}_2 = 1 : 0.33$

Durchführung: Substrattemperatur: 1200°C
Temperatur des BJ_3 -Vorrats: 100°C
Dampfdruck des BJ_3 : 40 Torr
Strömungsgeschwindigkeit des Ar: 6 l/h
Strömungsgeschwindigkeit des O_2 : 0.1 l/h
Mol% H_2 im Synthesegas: 93.5
Mol% O_2 im Synthesegas: 1.6
Mol% BJ_3 im Synthesegas: 4.9
Molverhältnis $\text{BJ}_3 : \text{O}_2 = 1 : 0.33$
Pyrolysedauer: 8 h.

Farbe und makroskopisches Aussehen der Schicht: mikrokristallin, mit blumenkohlartigen Auswüchsen

Gebildete Phase: β -rhomboedrisches Bor

Kristallinität: mikro- bis feinkristallin

Versuch 41: Pyrolyse von $\text{BJ}_3\text{-O}_2\text{-Ar}$ bei 1400°C und einem Molverhältnis von $\text{BJ}_3 : \text{O}_2 = 1 : 0.33$

Durchführung: Substrattemperatur: 1400°C

Temperatur des BJ_3 -Vorrats: 100°C

Dampfdruck des BJ_3 : 40 Torr

Strömungsgeschwindigkeit des Ar: 6 l/h

Strömungsgeschwindigkeit des O_2 : 0.1 l/h

Zugabe von O_2 : 2 Stunden nach Pyrolysebeginn

Mol% Ar im Synthesegas: 93.5

Mol% O_2 im Synthesegas: 1.6

Mol% BJ_3 im Synthesegas: 4.9

Molverhältnis $\text{BJ}_3 : \text{O}_2 = 1 : 0.33$

Pyrolysedauer: 7h

Farbe und makroskopisches Aussehen der Schicht: grau, z.T. gröberkristallin und metallisch glänzend

Gebildete Phase: β -rhomboedrisches Bor

Kristallinität: grobkristallin mit Einkristallen

Versuch 42: Pyrolyse von $\text{BJ}_3\text{-O}_2\text{-Ar}$ bei 1300°C und einem Molverhältnis von $\text{BJ}_3 : \text{O}_2 = 1 : 0.66$

Durchführung: Um eine vorzeitige Abreaktion des Sauerstoffs mit Borjodid zu vermeiden, wurde der Sauerstoff dem zu pyrolysierenden Gasgemisch erst ca. 1 cm über der glühenden Substratoberfläche zugemischt.

Substrattemperatur: 1300°C

Temperatur des BJ_3 -Vorrats: 100°C

Dampfdruck des BJ_3 : 40 Torr

Strömungsgeschwindigkeit des Ar: 6 l/h

Strömungsgeschwindigkeit des O_2 : 0.2 l/h

Zugabe von O_2 : 2 Stunden nach Pyrolysebeginn

Mol% Ar im Synthesegas: 92

Mol% O_2 im Synthesegas: 3.2

Mol% BJ_3 im Synthesegas: 4.8

Molverhältnis $\text{BJ}_3 : \text{O}_2 = 1 : 0.66$

Pyrolysedauer: 8 h.

Farbe und makroskopisches Aussehen der Schicht: nur spurenweise metallisch-glänzende Abscheidung, viel glasiges Produkt

Gebildete Phasen: 1) Bor (Modifikation nicht bestimmbar)
2) glasiges Boroxyd B_2O_3

Kristallinität: 2) amorph

Versuch 43: Pyrolyse von $\text{BJ}_3\text{-O}_2\text{-Ar}$ bei 1300°C und einem Molverhältnis von $\text{BJ}_3 : \text{O}_2 = 1 : 0.33$

Durchführung: Zumischung des Sauerstoffs wie bei Versuch 42

Substrattemperatur: 1300°C

Temperatur des BJ_3 -Vorrats: 100°C

Dampfdruck des BJ_3 : 40 Torr

Strömungsgeschwindigkeit des Ar: 6 l/h

Strömungsgeschwindigkeit des O_2 : 0.1 l/h

Zugabe von O_2 : 2 Stunden nach Pyrolysebeginn

Mol% Ar im Synthesegas: 93.5

Mol% O_2 im Synthesegas: 1.6

Mol% BJ_3 im Synthesegas: 4.9

Molverhältnis $\text{BJ}_3 : \text{O}_2 = 1 : 0.33$

Pyrolysedauer: 8 h.

Farbe und makroskopisches Aussehen der Schicht: 1) untere Schicht fein- bis grobkristallin, grau 2) obere Schicht rotbraun, brüchig

Gebildete Phasen: 1) fein- bis grobkristallin 2) mikrokristallin

Versuch 44: Pyrolyse von $\text{BJ}_3\text{-O}_2\text{-Ar}$ bei 1300°C und einem Molverhältnis von $\text{BJ}_3 : \text{O}_2 = 1 : 0.33$

Durchführung: Um die vorzeitige Abreaktion des Sauerstoffs mit BJ_3 , die auch bei der verbesserten Versuchsanordnung der Versuche 42 und 43 noch zur Bildung gelblich-weißer Beschläge an der Wand des Quarzrohres führte, weiter einzuschränken, wurde der Sauerstoff verdünnt mit 4 l/h Argon durch eine ca. 1 cm über der glühenden

Substratoberfläche angebrachte Düse eingeblasen. Dabei sollte die Konzentration des Sauerstoffs an der Abscheidungs Oberfläche erhöht werden.

Substrattemperatur: 1300°C

Temperatur des BJ_3 -Vorrats: 100°C

Dampfdruck des BJ_3 : 40 Torr

Strömungsgeschwindigkeit des Ar (Trärgas für BJ_3): 6 l/h

Strömungsgeschwindigkeit des O_2 : 0.1 l/h

Strömungsgeschwindigkeit des Ar (Trärgas für O_2): 4 l/h

Zugabe von O_2 : 2 Stunden nach Pyrolysebeginn

Mol% Ar im Synthesegas: 96

Mol% O_2 im Synthesegas: 1

Mol% BJ_3 im Synthesegas: 3

Molverhältnis $\text{BJ}_3 : \text{O}_2 = 1 : 0.33$

Pyrolysedauer: 8 h.

Farbe und makroskopisches Aussehen der Schicht: 1) glasiges Material auf der Oberfläche des Scheibchens
2) am Rand rotbraune, brüchige Abscheidung

Gebildete Phasen: 1) glasiges Boroxyd B_2O_3
2) Mischphase aus α - und β -rhomboedrischem Bor

Kristallinität: 1) amorph 2) mikrokristallin

Versuch 45: Pyrolyse von BJ_3 - O_2 -Ar bei 1300°C und einem Molverhältnis von $\text{BJ}_3 : \text{O}_2 = 1 : 0.16$

Durchführung: Zumischung des Sauerstoffs wie bei Versuch 44

Substrattemperatur: 1300°C

Temperatur des BJ_3 -Vorrats: 100°C

Dampfdruck des BJ_3 : 40 Torr

Strömungsgeschwindigkeit des Ar (Trärgas für BJ_3): 6 l/h

Strömungsgeschwindigkeit des O_2 : 0.05 l/h

Strömungsgeschwindigkeit des Ar (Trärgas für O_2): 4 l/h

Zugabe von O_2 : 1.5 Stunden nach Pyrolysebeginn

Mol% Ar im Synthesegas: 96.5

Mol% O_2 im Synthesegas: 0.5

Mol% BJ_3 im Synthesegas: 3.0

Molverhältnis $\text{BBr}_3 : \text{O}_2 = 1 : 0,16$

Pyrolysedauer: 7,5 h.

Farbe und makroskopisches Aussehen der Schicht: gleichmäßige, graue, feinkristalline Abscheidung

Gebildete Phasen: 1) β -rhomboedrisches Bor
2) II-tetragonales Bor

Kristallinität: 1) mikrokristallin 2) feinkristallin

7.8 Versuche 46-53: Pyrolysen von BBr_3 - GaCl_3 - H_2 -Gemischen auf Bornitrid bei verschiedenen Temperaturen und variablen Molverhältnissen
 $\text{BBr}_3 : \text{GaCl}_3$

Versuch 46: Pyrolyse von BBr_3 - GaCl_3 - H_2 bei 1300°C und einem Molverhältnis von
 $\text{BBr}_3 : \text{GaCl}_3 = 24 : 1$

Durchführung: Substrattemperatur: 1300°C

Temperatur des BBr_3 -Vorrats: $33,5^\circ\text{C}$

Dampfdruck des BBr_3 : 100 Torr

Temperatur des GaCl_3 -Vorrats: $85,5^\circ\text{C}$

Dampfdruck des GaCl_3 : 12,5 Torr

Strömungsgeschwindigkeit des H_2 (Trärgas für BBr_3): 9 l/h

Strömungsgeschwindigkeit des H_2 (Trärgas für GaCl_3): 3 l/h

Mol% H_2 im Synthesegas: 90,67

Mol% GaCl_3 im Synthesegas: 0,37

Mol% BBr_3 im Synthesegas: 8,95

Molverhältnis $\text{BBr}_3 : \text{GaCl}_3 = 24 : 1$

Pyrolysedauer: 4 h.

Farbe und makroskopisches Aussehen der Schicht: uneinheitlich; große, warzenförmige Auswüchse; helles, silbrig-glänzendes Material

Gebildete Phasen: 1) β -rhomboedrisches Bor 2) II-tetragonales Bor

Dichte (g/cm^3): 2,33-2,34

Kristallinität: fein- bis grobkristallin

Versuch 47: Pyrolyse von $\text{BBr}_3\text{-GaCl}_3\text{-H}_2$ bei 1300°C und einem Molverhältnis von $\text{BBr}_3 : \text{GaCl}_3 = 16 : 1$

Durchführung: Substrattemperatur: 1300°C

Temperatur des BBr_3 -Vorrats: 33.5°C

Dampfdruck des BBr_3 : 100 Torr

Temperatur des GaCl_3 -Vorrats: 85.5°C

Dampfdruck des GaCl_3 : 12.5 Torr

Strömungsgeschwindigkeit des H_2 (Trägergas für BBr_3): 8 l/h

Strömungsgeschwindigkeit des H_2 (Trägergas für GaCl_3): 4 l/h

Mol% H_2 im Synthesegas: 91.5

Mol% GaCl_3 im Synthesegas: 0.5

Mol% BBr_3 im Synthesegas: 8

Molverhältnis $\text{BBr}_3 : \text{GaCl}_3 = 16 : 1$

Pyrolysedauer: 4 h.

Farbe und makroskopisches Aussehen der Schicht: mikrokristallines Material, mit hellgrauen, blumenkohllartigen Auswüchsen

Gebildete Phase: β -rhomboedrisches Bor

Dichte (g/cm^3): 2.34

Kristallinität: mikrokristallin

Versuch 48: Pyrolyse von $\text{BBr}_3\text{-GaCl}_3\text{-H}_2$ bei 1300°C und einem Molverhältnis von $\text{BBr}_3 : \text{GaCl}_3 = 8 : 1$

Durchführung: Substrattemperatur: 1300°C

Temperatur des BBr_3 -Vorrats: 33.5°C

Dampfdruck des BBr_3 : 100 Torr

Temperatur des GaCl_3 -Vorrats: 85.5°C

Dampfdruck des GaCl_3 : 12.5 Torr

Strömungsgeschwindigkeit des H_2 (Trägergas für BBr_3): 4 l/h

Strömungsgeschwindigkeit des H_2 (Trägergas für GaCl_3): 4 l/h

Mol% H_2 im Synthesegas: 93.11

Mol% GaCl_3 im Synthesegas: 0.76

Mol% BBr_3 im Synthesegas: 6.12

Molverhältnis $\text{BBr}_3 : \text{GaCl}_3 = 8 : 1$

Pyrolysedauer: 4 h.

Farbe und makroskopisches Aussehen der Schicht: grau, etwas uneinheitlich
blumenkohllartige Auswüchse

Gebildete Phasen: 1) β -rhomboedrisches Bor 2) II-tetragonales Bor

Dichte (g/cm^3): 2.32-2.35

Kristallinität: mikro- bis feinkristallin

Versuch 49: Pyrolyse von $\text{BBr}_3\text{-GaCl}_3\text{-H}_2$ bei 1300°C und einem Molverhältnis von
 $\text{BBr}_3 : \text{GaCl}_3 = 5 : 1$

Durchführung: Substrattemperatur: 1300°C

Temperatur des BBr_3 -Vorrats: 23°C

Dampfdruck des BBr_3 : 62.5 Torr

Temperatur des GaCl_3 -Vorrats: 85.5°C

Dampfdruck des GaCl_3 : 12.5 Torr

Strömungsgeschwindigkeit des H_2 (Trärgas für BBr_3): 5 l/h

Strömungsgeschwindigkeit des H_2 (Trärgas für GaCl_3): 5 l/h

Mol % H_2 im Synthesegas: 95.3

Mol % GaCl_3 im Synthesegas: 0.8

Mol % BBr_3 im Synthesegas: 3.9

Molverhältnis $\text{BBr}_3 : \text{GaCl}_3 = 5 : 1$

Pyrolysedauer: 4 h.

Farbe und makroskopisches Aussehen der Schicht: mattgrau, mit einigen warzen-
förmigen Erhebungen

Gebildete Phasen: 1) ca. 80% II-tetragonales Bor
2) ca. 20% β -rhomboedrisches Bor

Dichte (g/cm^3): 2.34-2.36

Kristallinität: grob- bis mikrokristallin

Versuch 50: Pyrolyse von $\text{BBr}_3\text{-GaCl}_3\text{-H}_2$ bei 1300°C und einem Molverhältnis von
 $\text{BBr}_3 : \text{GaCl}_3 = 2 : 1$

Durchführung: Substrattemperatur: 1300°C

Temperatur des BBr_3 -Vorrats: 23°C

Dampfdruck des BBr_3 : 62.5 Torr

Temperatur des GaCl_3 -Vorrats: 103°C

Dampfdruck des GaCl_3 : 30.5 Torr

Strömungsgeschwindigkeit des H_2 (Trärgas für BBr_3): 5 l/h

Strömungsgeschwindigkeit des H_2 (Trärgas für $GaCl_3$): 5 l/h

Mol% H_2 im Synthesegas: 94.2

Mol% $GaCl_3$ im Synthesegas: 1.9

Mol% BBr_3 im Synthesegas: 3.9

Molverhältnis $BBr_3 : GaCl_3 = 1 : 1$

Pyrolysedauer: 4 h.

Farbe und makroskopisches Aussehen der Schicht: einheitliche Abscheidung;
kleine, hellgraue Kuppen

Gebildete Phase: β -rhomboedrisches Bor

Dichte (g/cm^3): 2.34

Kristallinität: fein- bis mikrokristallin

Versuch 51: Pyrolyse von BBr_3 - $GaCl_3$ - H_2 bei $1100^\circ C$ und einem Molverhältnis von
 $BBr_3 : GaCl_3 = 2 : 1$

Durchführung: Substrattemperatur: $1100^\circ C$

Temperatur des BBr_3 -Vorrats: $23^\circ C$

Dampfdruck des BBr_3 : 62.5 Torr

Temperatur des $GaCl_3$ -Vorrats: $103^\circ C$

Dampfdruck des $GaCl_3$: 30.5 Torr

Strömungsgeschwindigkeit des H_2 (Trärgas für BBr_3): 5 l/h

Strömungsgeschwindigkeit des H_2 (Trärgas für $GaCl_3$): 5 l/h

Mol% H_2 im Synthesegas: 94.2

Mol% $GaCl_3$ im Synthesegas: 1.9

Mol% BBr_3 im Synthesegas: 3.9

Molverhältnis $BBr_3 : GaCl_3 = 2 : 1$

Pyrolysedauer: 4 h.

Farbe und makroskopisches Aussehen der Schicht: uneinheitlich; grobkristalline und
hell-silbrig glänzende Bereiche

Gebildete Phasen: 1) β -rhomboedrisches Bor 2) Π -tetragonales Bor

Dichte (g/cm^3): 2.33-2.34

Kristallinität: fein- bis grobkristallin

Versuch 52: Pyrolyse von $\text{BBr}_3\text{-GaCl}_3\text{-H}_2$ bei 1000°C und einem Molverhältnis von $\text{BBr}_3 : \text{GaCl}_3 = 2 : 1$

Durchführung: Substrattemperatur: 1000°C

Temperatur des BBr_3 -Vorrats: 23°C

Dampfdruck des BBr_3 : 62.5 Torr

Temperatur des GaCl_3 -Vorrats: 103°C

Dampfdruck des GaCl_3 : 30,5 Torr

Strömungsgeschwindigkeit des H_2 (Trärgas für BBr_3): 5 l/h

Strömungsgeschwindigkeit des H_2 (Trärgas für GaCl_3): 5 l/h

Mol% H_2 im Synthesegas: 94.2

Mol% GaCl_3 im Synthesegas: 1.9

Mol% BBr_3 im Synthesegas: 3.9

Molverhältnis $\text{BBr}_3 : \text{GaCl}_3 = 2 : 1$

Pyrolysedauer: 4 h.

Farbe und makroskopisches Aussehen der Schicht: 1) hell-silbrig glänzende, mikrokristalline Unterlage
2) graue Kuppen

Gebildete Phasen: 1) I-tetragonales Bor 2) β -rhomboedrisches Bor

Dichte (g/cm^3): 1) 2.41 2) 2.34

Kristallinität: mikrokristallin

Versuch 53: Pyrolyse von $\text{BBr}_3\text{-GaCl}_3\text{-H}_2$ bei 1000°C und einem Molverhältnis von $\text{BBr}_3 : \text{GaCl}_3 = 2 : 1$

Durchführung: Substrattemperatur: 1000°C

Temperatur des BBr_3 -Vorrats: 23°C

Dampfdruck des BBr_3 : 62.5 Torr

Temperatur des GaCl_3 -Vorrats: 103°C

Dampfdruck des GaCl_3 : 30,5 Torr

Strömungsgeschwindigkeit des H_2 (Trärgas für BBr_3): 5 l/h

Strömungsgeschwindigkeit des H_2 (Trärgas für GaCl_3): 5 l/h

Mol% H_2 im Synthesegas: 94.2

Mol% GaCl_3 im Synthesegas: 1.9

Mol% BBr_3 im Synthesegas: 3.9

Molverhältnis $\text{BBr}_3 : \text{GaCl}_3 = 2 : 1$

Pyrolysedauer: 4 h.

Farbe und makroskopisches Aussehen der Schicht: 1) wenig silbrig-glänzende Bereiche
2) graue Kuppen

Gebildete Phasen: 1) I-tetragonales Bor 2) β -rhomboedrisches Bor

Dichte (g/cm^3): 1) 2.40 2) 2.34

Kristallinität: mikrokristallin

7.9 Versuche 54-60: Pyrolysen von BBr_3 - GeBr_4 - H_2 -Gemischen auf Bornitrid bei verschiedenen Temperaturen und variablen Molverhältnissen
 $\text{BBr}_3 : \text{GeBr}_4$

Versuch 54: Pyrolyse von GeBr_4 - H_2 auf BN als Substrat

Zweck: Die untere Temperaturgrenze für die Reaktion



sollte ermittelt werden.

Durchführung: Die Temperatur der Substratoberfläche wurde pro Stunde um je 50°C gesteigert, bis die Abscheidung eines Metallspiegels an der Wand des Quarzrohres zu beobachten war.

Substrattemperatur: $750^\circ\text{C} - 800^\circ\text{C} - 850^\circ\text{C}$

Temperatur des GeBr_4 -Vorrats: 80°C

Dampfdruck des GeBr_4 : 40 Torr

Strömungsgeschwindigkeit des H_2 : 5 l/h

Pyrolysedauer: 1 h / 1 h / 1 h

Farbe und makroskopisches Aussehen der Schicht: feine, glänzende Metallkörnchen
auf dem BN-Substrat

Gebildete Phase: Germanium

Ergebnis: Die Reduktion des GeBr_4 mit Wasserstoff setzt bei einer Temperatur zwischen 800°C und 850°C ein.

Versuch 55: Pyrolyse von BBr_3 - GeBr_4 - H_2 bei 1200°C und einem Molverhältnis von
 $\text{BBr}_3 : \text{GeBr}_4 = 10 : 1$

Durchführung: Substrattemperatur: 1200°C

Temperatur des BBr_3 -Vorrats: 25°C

Dampfdruck des BBr_3 : 68 Torr

Temperatur des GeBr_4 -Vorrats: 31°C

Dampfdruck des GeBr_4 : 6.8 Torr

Strömungsgeschwindigkeit des H_2 (Trägergas für BBr_3): 4 l/h

Strömungsgeschwindigkeit des H_2 (Trägergas für GeBr_4): 4 l/h

Mol% H_2 im Synthesegas: 95.3

Mol% GeBr_4 im Synthesegas: 0.43

Mol% BBr_3 im Synthesegas: 4.27

Molverhältnis $\text{BBr}_3 : \text{GeBr}_4 = 10 : 1$

Pyrolysedauer: 4.5 h.

Farbe und makroskopisches Aussehen der Schicht: uneinheitliche Abscheidung
1) metallisch glänzend
2) mattgraue Kuppen

Gebildete Phase: β -rhomboedrisches Bor

Dichte (g/cm^3): 2.334

Kristallinität: mikrokristallin

Versuch 56: Pyrolyse von BBr_3 - GeBr_4 - H_2 bei 1200°C und einem Molverhältnis von
 $\text{BBr}_3 : \text{GeBr}_4 = 5 : 1$

Durchführung: Substrattemperatur: 1200°C

Temperatur des BBr_3 -Vorrats: 25°C

Dampfdruck des BBr_3 : 68 Torr

Temperatur des GeBr_4 -Vorrats: 48.3°C

Dampfdruck des GeBr_4 : 13.6 Torr

Strömungsgeschwindigkeit des H_2 (Trägergas für BBr_3): 5 l/h

Strömungsgeschwindigkeit des H_2 (Trägergas für GaCl_3): 5 l/h

Mol% H_2 im Synthesegas: 94.9

Mol% GeBr_4 im Synthesegas: 0.85

Mol% BBr_3 im Synthesegas: 4.24

Molverhältnis $\text{BBr}_3 : \text{GeBr}_4 = 5 : 1$

Pyrolysedauer: 5 h

Farbe und makroskopisches Aussehen der Schicht: grau, mit warzenförmigen Auswüchsen

Gebildete Phase: β -rhomboedrisches Bor

Dichte (g/cm^3): 2.306-2.35

Kristallinität: mikrokristallin

Versuch 57: Pyrolyse von $\text{BBr}_3\text{-GeBr}_4\text{-H}_2$ bei 1200°C und einem Molverhältnis von $\text{BBr}_3 : \text{GeBr}_4 = 2 : 1$

Durchführung: Substrattemperatur: 1200°C
Temperatur des BBr_3 -Vorrats: 25°C
Dampfdruck des BBr_3 : 68 Torr
Temperatur des GeBr_4 -Vorrats: 78°C
Dampfdruck des GeBr_4 : 34 Torr
Strömungsgeschwindigkeit des H_2 (Trärgas für BBr_3): 5 l/h
Strömungsgeschwindigkeit des H_2 (Trärgas für GeBr_4): 5 l/h
Mol% H_2 im Synthesegas: 93.7
Mol% GeBr_4 im Synthesegas: 2.1
Mol% BBr_3 im Synthesegas: 4.2
Molverhältnis $\text{BBr}_3 : \text{GeBr}_4 = 2 : 1$
Pyrolysedauer: 4.5 h.

Farbe und makroskopisches Aussehen der Schicht: einheitliche kompakte Schicht,
hell-silbrig glänzend

Gebildete Phasen: nicht trennbares Gemisch aus β -rhomboedrischem Bor und Germaniumspuren

Dichte (g/cm^3): 2.334

Kristallinität: mikrokristallin

Versuch 58: Pyrolyse von $\text{BBr}_3\text{-GeBr}_4\text{-H}_2$ bei 1000°C und einem Molverhältnis von $\text{BBr}_3 : \text{GeBr}_4 = 2 : 1$

Durchführung: Substrattemperatur: 1000°C
Temperatur des BBr_3 -Vorrats: 25°C
Dampfdruck des BBr_3 : 68 Torr
Temperatur des GeBr_4 -Vorrats: 78°C
Dampfdruck des GeBr_4 : 34 Torr
Strömungsgeschwindigkeit des H_2 (Trärgas für BBr_3): 5 l/h
Strömungsgeschwindigkeit des H_2 (Trärgas für GeBr_4): 5 l/h
Mol% H_2 im Synthesegas: 93.7
Mol% GeBr_4 im Synthesegas: 2.1
Mol% BBr_3 im Synthesegas: 4.2
Molverhältnis $\text{BBr}_3 : \text{GeBr}_4 = 2 : 1$
Pyrolysedauer: 4.5 h.

Farbe und makroskopisches Aussehen der Schicht: grau, mit warzenförmigen Auswüchsen

Gebildete Phasen: Mischphase aus β -rhomboedrischem Bor und Germanium

Dichte (g/cm^3): 2.373-2.392

Kristallinität: mikrokristallin

Versuch 59: Pyrolyse von $\text{BBr}_3\text{-GeBr}_4\text{-H}_2$ bei 1000°C und einem Molverhältnis von $\text{BBr}_3 : \text{GeBr}_4 = 1 : 1$

Durchführung: Substrattemperatur: 1000°C

Temperatur des BBr_3 -Vorrats: 25°C

Dampfdruck des BBr_3 : 68 Torr

Temperatur des GeBr_4 -Vorrats: 99°C

Dampfdruck des GeBr_4 : 68 Torr

Strömungsgeschwindigkeit des H_2 (Trärgas für BBr_3): 5 l/h

Strömungsgeschwindigkeit des H_2 (Trärgas für GeBr_4): 5 l/h

Mol% H_2 im Synthesegas: 91.8

Mol% GeBr_4 im Synthesegas: 4.1

Mol% BBr_3 im Synthesegas: 4.1

Molverhältnis $\text{BBr}_3 : \text{GeBr}_4 = 1 : 1$

Pyrolysedauer: 4.5 h

Farbe und makroskopisches Aussehen der Schicht: metallisch glänzend, spröde

Gebildete Phasen: Mechanisch nicht trennbare Mischphase von Π -tetragonalem Bor und Germanium

Dichte (g/cm^3): 2.42-2.435

Kristallinität: mikrokristallin

Versuch 60: Pyrolyse von $\text{BBr}_3\text{-GeBr}_4\text{-H}_2$ bei 900°C und einem Molverhältnis von $\text{BBr}_3 : \text{GeBr}_4 = 1 : 1$

Durchführung: Substrattemperatur: 900°C

Temperatur des BBr_3 -Vorrats: 25°C

Dampfdruck des BBr_3 : 68 Torr

Temperatur des GeBr_4 -Vorrats: 99°C

Dampfdruck des GeBr_4 : 68 Torr

Strömungsgeschwindigkeit des H_2 (Trärgas für BBr_3): 5 l/h

Strömungsgeschwindigkeit des H_2 (Trärgas für $GeBr_4$): 5 l/h

Mol% H_2 im Synthesegas: 91.8

Mol% $GeBr_4$ im Synthesegas: 4.1

Mol% BBr_3 im Synthesegas: 4.1

Molverhältnis $BBr_3 : GeBr_4 = 1 : 1$

Pyrolysedauer: 3,5 h.

Farbe und makroskopisches Aussehen der Schicht: 1) metallisch glänzend, mit Whiskern
2) grau, mit Kuppen

Gebildete Phasen: 1) Mischphase aus β -rhomboedrischem Bor und Germanium,
mit Whiskern
2) β -rhomboedrisches Bor

Dichte (g/cm^3): 2.37-2.44

Kristallinität: mikrokristallin, Whisker.

8 Anhang

In den folgenden Tabellen sind die ϑ - und d-Werte, sowie die Intensitäten aller dargestellten Borphasen zusammengestellt und z.T. den Literaturwerten gegenübergestellt.

Tabelle 7 α -rhomboedrisches Bor

Literaturwerte aus Pulverdaten (16)

Nr.	I_{beob}	ϑ_{beob}	d_{beob}	d_{Lit}	I_{Lit}	hkl_{rh}	$HK.L_{\text{hex}}$
1	5	10.45	4.242	4.247	45	111	00.3
2	8	11.00	4.037	4.066	100	100	10.1
3	2	12.65	3.517	3.544	2	110	01.2
4	10	17.70	2.533	2.545	70	211	10.4
5	4	18.15	2.421	2.479	10	$10\bar{1}$	11.0
6	4	20.60	2.189	2.180	4	221	01.5
7	-	-	-	2.132	4	210	11.3
8	10	21.55	2.097	2.113	55	$11\bar{1}$	02.1
9	1	22.40	2.021	2.029	2	200	20.2
10	2	27.55	1.668	1.666	4	322	10.7
11	5	28.20	1.631	1.634	8	311	20.5
12	4	28.85	1.596	1.603	8	$\begin{Bmatrix} 20\bar{1} \\ 321 \end{Bmatrix}$	$\begin{matrix} 21.1 \\ 11.6 \end{matrix}$
13	4	31.90	1.458	1.482	8	332	01.8
14	7	32.45	1.436	1.438	15	310	21.4
15	2	33.30	1.403	1.424	8	$2\bar{1}\bar{1}$	30.0
16	-	-	-	1.403	4	333	00.9
17	-	-	-	1.376	8	331	02.7
18	-	-	-	1.359	10	320	12.5
19	-	-	-	1.346	15	$\begin{Bmatrix} 300 \\ 22\bar{1} \end{Bmatrix}$	$\begin{matrix} 30.3 \\ 03.3 \end{matrix}$
20	6	37.35	1.270	1.268	12	422	20.8
21	2	38.85	1.228	1.230	2	$20\bar{2}$	22.0

Raumgruppe $R\bar{3}m$

$a = 5.057 \text{ \AA}$

$A = 4.908 \text{ \AA}$

$\alpha = 58^\circ 4$

$C = 12.567 \text{ \AA}$

Tabelle 8 β -rhomboedrisches Bor

Literaturwerte aus Einkristalldaten (5)

Nr.	I_{beob}	ϑ_{beob}	d_{beob}	d_{Lit}	I_{Lit}	hkl_{rh}	HK.L _{hex}
1	-	-	-	8.806	<1	100	10.1
2	6	5.70	7.755	7.937	40	111	00.3
3	-	-	-	7.415	24	110	01.2
4	2	8.10	5.466	5.472	21	10 $\bar{1}$	11.0
5	10	8.70	5.092	5.041	100	211	10.4
6	5	9.45	4.691	4.648	56	11 $\bar{1}$	02.1
7	-	-	-	4.505	28	210	11.3
8	8	10.15	4.371	4.403	18	200	20.2
9	-	-	-	4.255	25	221	01.5
10	5	11.35	3.914	3.969	17	222	00.6
11	-	-	-	3.708	23	220	02.4
12	3	12.50	3.559	3.542	28	20 $\bar{1}$	21.1
13	-	-	-	3.430	17	211	12.2
14	-	-	-	3.359	2	311	20.5
15	-	-	-	3.213	1	321	11.6
16	-	-	-	3.202	1	322	10.7
17	-	-	-	3.159	1	2 $\bar{1}\bar{1}$	30.0
18	2	14.40	3.097	3.074	6	310	21.4
19	-	-	-	2.935	8	$\begin{Bmatrix} 300 \\ 22\bar{1} \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 30.3 \\ 03.3 \end{Bmatrix}$
20	5	15.40	2.901	2.863	19	320	12.5
21	4	15.90	2.812	2.840	7	332	01.8
22	-	-	-	2.763	6	33 $\bar{1}$	02.7
23	-	-	-	2.736	9	20 $\bar{2}$	22.0
24	1	16.85	2.657	2.646	9	333	00.9
25	-	-	-	2.613	17	21 $\bar{2}$	13.1
26	-	-	-	2.587	8	31 $\bar{1}$	22.3
27	-	-	-	2.567	8	301	31.2
28	4	17.70	2.533	2.520	12	422	20.8
29	-	-	-	2.472	21	$\begin{Bmatrix} 411 \\ 330 \end{Bmatrix}$	30.6

Raumgruppe $R\bar{3}m$

$a = 10.145 \text{ \AA}$
 $\alpha = 65^\circ 17'$

$A = 10.944 \text{ \AA}$
 $C = 23.811 \text{ \AA}$

Tabelle 9 II-tetragonales Bor

Literaturwerte aus Pulveraufnahmen (42)

Nr.	I _{beob}	g _{beob}	d _{beob}	d _{Lit}	I _{Lit}	hkl
1	2	5.35	8.262	8.23	4	101
2	1	6.15	7.192	7.15	8	110
3	5	6.95	6.366	6.37	30	111
4	-	-	-	5.80	5	102
5	10	8.75	5.063	5.04	100	112 200
6	1	9.20	4.818	4.76	3	201
7	-	-	-	4.52	5	210
8	8	10.25	4.329	4.30	80	211
9	8	10.75	4.129	4.114	85	202
10	6	11.20	3.966	3.935	30	113
11	6	11.60	3.831	3.831	45	212
12	-	-	-	3.460	3	221
13	-	-	-	3.358	35	104
14	3	13.60	3.276	3.266	14	213
15	-	-	-	3.191	3	222
16	2	14.00	3.184	3.171	3	114
17	-	-	-	3.125	2	311
18	-	-	-	3.044	4	302
19	3	15.40	2.901	2.925	5	312
20	-	-	-	2.901	4	204
21	-	-	-	2.846	3	223
22	-	-	-	2.806	3	320
23	5	16.20	2.761	2.746	35	303 321
24	5	16.95	2.642	2.638	18	313 115

Raumgruppe P4₁22

$$a = 10.12 \text{ \AA}$$

$$c = 14.14 \text{ \AA}$$

Tabelle 10 Guineerdaten von $B_{48}B_2N_{\sim 0.5}$
(Versuch 24, Pyrolysetemperatur 1100°C)

Nr.	I_{beob}	ϑ_{beob}	d_{beob}	hkl
1	9	10.22	4.340	020
2	10	11.31	3.928	111
3	6	14.45	3.086	121
4	3	17.55	2.554	002
5	2	17.83	2.515	031
6	8	18.60	2.415	131
7	3	20.72	2.177	231
8	5	23.50	1.932	240
9	1	24.01	1.893	331
10	1	32.27	1.442	060
11	2	32.52	1.433	{ 342 052
12	1	34.47	1.361	252

$$a = 8.637 \pm 0.021 \text{ \AA}$$

$$c = 5.102 \pm 0.014 \text{ \AA}$$

Tabelle 11 Guineerdaten von $B_{48}B_2N_{1,30}$
(Versuch 26, Pyrolysetemperatur 1200°C)

Nr.	I_{beob}	ϑ_{beob}	d_{beob}	hkl
1	1	7.15	6.188	110
2	3	10.04	4.420	011
3	7	10.19	4.353	020
4	9	11.27	3.941	111
5	5	14.39	3.099	121
6	1	16.30	2.744	130
7	6	17.56	2.555	002
8	4	17.80	2.520	031
9	10	18.55	2.420	131
10	5	20.73	2.176	231
11	1	23.12	1.961	222
12	2	23.32	1.945	141
13	3	23.93	1.899	331
14	1	24.37	1.866	132
15	1	26.10	1.751	232
16	2	27.78	1.652	042
17	2	27.92	1.645	{ 341 051
18	2	28.07	1.637	113
19	2	28.33	1.622	142
20	1	29.68	1.555	123
21	6	32.23	1.444	{ 060 133
22	3	32.48	1.434	{ 342 052
23	2	34.48	1.360	252

$$a = 8.601 \pm 0.016 \text{ \AA}$$

$$c = 5.051 \pm 0.009 \text{ \AA}$$

Tabelle 12 Guineerdaten von $B_{48}B_2N_{1,72}$
(Versuch 28, Pyrolysetemperatur 1300°C)

Nr.	I_{beob}	ϑ_{beob}	d_{beob}	hkl
1	2	7.24	6.111	110
2	4	10.07	4.405	011
3	8	10.23	4.336	020
4	9	11.30	3.931	111
5	5	14.42	3.093	121
6	1	15.47	2.887	030
7	1	16.32	2.741	130
8	5	17.55	2.554	002
9	4	17.82	2.517	031
10	10	18.60	2.415	131
11	5	20.77	2.176	231
12	1	22.78	1.989	041
13	1	23.15	1.959	222
14	2	23.37	1.941	141
15	2	23.45	1.935	240
16	3	23.97	1.895	331
17	2	24.32	1.870	132
18	1	26.12	1.749	232
19	2	27.77	1.653	042
20	3	28.00	1.641	$\left\{ \begin{array}{l} 113 \\ 341 \\ 051 \end{array} \right.$
21	2	28.33	1.623	142
22	2	29.58	1.560	123

$$a = 8.660 \pm 0.026 \text{ \AA}$$

$$c = 5.112 \pm 0.014 \text{ \AA}$$

Tabelle 13 Guineerdaten von $B_{48}B_2N_{1,81}$

(Versuch 29, Pyrolysetemperatur 1400°C)

Literaturwerte für $B_{48}B_2$ aus Einkristalldaten (5)

Nr.	I_{beob}	ϑ_{beob}	d_{beob}	d_{Lit}	I_{Lit}	hkl
1	-	-	-	6.180	3	110
2	-	-	-	4.384	9	001
3	5	10.16	4.366	-	-	011
4	7	10.32	4.300	4.370	100	020
5	8	11.40	3.897	3.919	75	111
6	6	14.53	3.070	3.095	11	121
7	2	16.47	2.717	2.764	2	130
8	2	17.15	2.612	-	-	221
9	7	17.57	2.551	2.534	24	002
10	5	17.92	2.503	2.526	10	031
11	10	18.72	2.400	2.426	75	131
12	-	-	-	2.192	2	022
13	6	20.88	2.161	2.187	19	231
14	2	21.25	2.137	-	-	122
15	2	22.32	2.027	2.060	1	330
16	1	23.20	1.955	-	-	222
17	-	-	-	1.954	2	240
18	3	23.53	1.929	1.956	6	141
19	4	24.07	1.888	1.908	9	331
20	2	24.42	1.862	1.868	1	132
21	2	26.20	1.745	-	-	232
22	2	27.33	1.677	-	-	013
23	-	-	-	1.655	2	042
24	3	28.00	1.641	1.630	6	113
25	3	28.18	1.631	1.653	5	{ 051 341
26	3	28.18	1.631	-	-	
27	-	-	-	1.624	1	151
28	3	28.43	1.617	1.626	2	142
29	2	29.65	1.557	1.551	1	123
30	1	30.04	1.542	-	-	242
31	2	30.30	1.527	1.546	2	251
32	2	30.43	1.520	1.545	6	440
33	7	32.22	1.444	1.441	29	133
34	2	32.50	1.437	1.457	5	060
35	4	32.63	1.428	1.439	18	342

Raumgruppe $P4_2/nm$

$$a = 8.650 \pm 0.017 \text{ \AA}$$

$$c = 5.129 \pm 0.011 \text{ \AA}$$

9 Literaturverzeichnis

- (1) G. Will, Electron Technology 3, 119 (1970)
- (2) H. Davy, Phil. Trans. 98, 333 (1808)
- (3) J.L. Gay-Lussac und L.J. Thenard, Ann.Chim.Phys. (II), 68, 169 (1808)
- (4) E. Weintraub, Trans.Am.Electrochem.Soc. 16, 165 (1909)
- (5) J.L. Hoard und A.E. Newkirk, J.Am.Chem.Soc. 82, 70 (1960)
- (6) A.W. Laubengayer, D.T. Hurd, A.E. Newkirk und J.L. Hoard, J.Am.Chem.Soc. 65, 1924 (1943)
- (7) J.L. Hoard, R.E. Hughes und D.E. Sands, J.Am.Chem.Soc. 80, 4507 (1958)
- (8) J.L. Hoard und R.E. Hughes, in: The chemistry of boron and its compounds, S. 40 ff., E.L. Muttarties, Ed., John Wiley, New York 1967
- (9) V.I. Matkovich, R.F. Giese Jr. und J. Economy, Z.Kristallogr. 122, 116 (1965)
- (10) V.I. Matkovich und J. Economy, Acta Cryst. B 26 (1970)
- (11) J. Economy und V.I. Matkovich, Electron Technology 3, 159 (1970)
- (12) G. Hägg, Z.physik.Chem. B 2, 33 (1931)
- (13) H.C. Longuett-Higgins und M. de V. Roberts, Proc.Roy.Soc. (London) 230 A, 110 (1955)
- (14) L.V. McCarty, J.S. Kasper, F.N. Horn, B.F. Decker und A.E. Newkirk, J.Am.Chem.Soc. 80, 2592 (1958)
- (15) W.L. Robb und L.C. Landauer, Abstracts of Papers, Boston Meeting of Am.Chem.Soc., April 1959, Division of Inorg.Chem, Paper No. 53
- (16) B.F. Decker und J.S. Kasper, Acta Cryst. 12, 503 (1959)
- (17) K.E. Bean und W.E. Medcalf, in: Boron - Synthesis, Structure and Properties, S. 48 ff., Plenum Press, New York (1960)
- (18) D.R. Stern und L. Lynds, J.Electrochem.Soc. 105, 676 (1958)
- (19) F.H. Horn, J.Appl.Phys. 30, 1611 (1959)
- (20) F. Wald, Electron Technology 3, 103 (1970)
- (21) R. Naslau, J. Etourneau und P. Hagenmüller, Electron Technology 3, 35 (1970)
- (22) D.E. Sands und J.L. Hoard, J.Am.Chem.Soc. 79, 5582 (1957)
- (23) R.E. Hughes, C.H.L. Kennard, D.B. Sullenger, H.A. Weakliem, D.E. Sands und J.L. Hoard, J.Am.Chem.Soc. 85, 362 (1963)
- (24) D. Geist, R. Kloss und H. Follner, Electron Technology 3, 109 (1970)
- (25) V.I. Matkovich und J. Economy, Electron Technology 3, 167 (1970)
- (26) F.H. Horn, Zit. 17, S. 70
- (27) J.L. Hoard, S. Geller und R.E. Hughes, J.Am.Chem.Soc. 73, 1892 (1951)
- (28) L. Pauling und B. Kamb, Z.Kristallogr. 112, 472 (1959)

- (29) W.N. Lipscomb und D. Britton, J.Chem.Phys. 33, 275 (1960)
- (30) N.F. Decker und J.S. Kasper, Acta Cryst. 13, 1030 (1960)
- (31) H.J. Becher, Z.anorg.allgem.Chemie, 306, 266 (1961)
- (32) H.J. Becher, Z.anorg.allgem.Chemie 321, 217 (1963)
- (33) H.J. Becher, in: Boron, Vol. 2, S. 89 ff., G.K. Gaule, Ed., Plenum Press, New York 1965
- (34) H.J. Becher und H. Neidhard, Acta Cryst. B 24, 280 (1968)
- (35) K. Ploog und E. Amberger, J. Less-Common Metals 23, 33 (1971)
- (36) M. Druminski, Dissertation München 1967
- (37) M. Picon, P. Pichat und J. Cueilleron, Compt.Rend. 258 (24), 5877 (1964)
- (38) H. Ito, T. Yanagase und K. Higashi, Nippon Kogyo Kaishi 78, 667 (1962)
- (39) S. Mierzejewska und T. Niemyski, J. Less-Common Metals 10, 33 (1966)
- (40) T. Niemyski, R. Jablonski und S. Appenheimer, Electron Technology 3, 29 (1970)
- (41) S. Mierzejewska-Appenheimer und T. Niemyski, J.Phys.Chem.Solids, Suppl. No. 1, 229 (1968), zit. nach CA 68, 90534h (1968)
- (42) C.P. Talley, S. La Placa und B. Post, Acta Cryst. 13, 271 (1960)
- (43) C.P. Talley, B. Post und S. La Placa, Zit. 17, S. 83
- (44) W. Dietze, Dissertation München 1964
- (45) K. Ploog, Dissertation München 1970
- (46) C.P. Talley, L.E. Line Jr. und Q.D. Overman Jr., in: Zit. 17, S. 94
- (47) J.S. Gillespie, J.Am.Chem.Soc. 88, 2423 (1966)
- (48) H.A. Lipsitt, Sci.Tech.Aerospace Rept. 4, 18, 3572 (1966) zit. nach CA 67, 26775q (1967)
- (49) P.F. Lindquist, M.L. Hammond und H.R. Bragg, J.Appl.Phys. 39 (11), 5152 (1968)
- (50) A. Chretien und P. Laveant, Compt. Rend. 252, 134 (1961)
- (51) P. Laveant, Rev.Chim. Minerale 2(2), 175 (1965), zit. nach CA 63, 12663b (1965)
- (52) F. Wald und R.W. Stormont, J. Less-Common Metals 9, 423 (1965)
- (53) V.S. Nespor und G.V. Samsonov, Russ.J.Inorg.Chem. 4, 893 (1959)
- (54) G.V. Samsonov, N.H. Zhuravlev, Yu.B. Paderno, O.I. Shulishova und T.I. Serebryakova, Zh. Strukt.Khim. 4, 458 (1960)
- (55) F.H. Hildebrand und R.L. Scott, in: The solubility of nonelectrolyts, Reinhold, New York (1950)
- (56) L.R. Bidwell, J. Less-Common Metals 20 (1), 19 (1970)
- (57) W. Balmain, Phil.Mag. 21, 170 (1842)
- (58) R.H. Wentorf Jr., J.Chem.Phys. 26, 956 (1957)
- (59) F.P. Bundy und R.H. Wentorf Jr., J.Chem.Phys. 38, 1144 (1963)

- (60) H. Herold, B. Marzluf und P. Perio, *Compt.Rend.* 246, 1866 (1958)
- (61) R.S. Pease, *Nature* 165, 722 (1950)
- (62) A. Brager, *Acta Physiochem. USSR* 11, 617 (1939)
- (63) H.J. Milledge, E. Nave und F.H. Weller, *Nature* 184, 715 (1959)
- (64) J. Thomas Jr., N.E. Weston und T.E. O'Conner, *J.Am.Chem.Soc.* 84, 4619 (1962)
- (65) C.A. Coulson und R. Taylor, *Proc.Phys.Soc. A* 65, 815 (1952)
- (66) R.H. Wentorf Jr., *J.Chem.Phys.* 34, 809 (1961)
- (67) L. Kleinman und J.C. Phillips, *Phys.Rev.* 117, 460 (1960)
- (68) L. McCulloch, *J.Am.Chem.Soc.* 59, 2650 (1937)
- (69) W.F. Claussen und J.D. Mackenzie, *J.Am.Chem.Soc.* 81, 1007 (1959)
- (70) S.V. Berger, *Acta Chem.Scand.* 7, 611 (1953)
- (71) J. Krogh-Moe, *Phys. and Chem. of Glass.* 1, 26 (1960)
- (72) G.E. Gurr, P.W. Montgomery, C.D. Knutson und B.T. Gorres, *Acta Cryst., Sect. B*, 26, 906 (1970)
- (73) P.L. Hanst, V.H. Early und W. Klemperer, *J.Chem.Phys.* 42, 1097 (1965)
- (74) M.D. Scheer, *J.Phys.Chem.* 61, 1184 (1957)
- (75) R.A. Pasternack, *Acta Cryst.* 12, 612 (1959)
- (76) S. La Placa und B. Post, *Planseeber. Pulvermet.* 9, 109 (1961)
- (77) B. Post, "Refractory Binary Borides" in: Roy M. Adams, Ed., *Boron, Metallo-Boron Compounds and Boranes*, Interscience Publishers, New York 1964, S. 301
- (78) A.E. van Arkel und J.H. de Boer, *Z.anorg.allgem.Chem.* 148, 345 (1925)
- (79) P. Hagenmüller und R. Naslain, *Rev. Hautes Temp. Refractaires* 2 (3), 225 (1965), zit. nach CA 65, 3294f (1966)
- (80) J.M. Walker, G.T. Bender, R.J. Starks und J. Witt, *Electron Technology* 3, 81 (1970)
- (81) T. Renner, *Ang.Chem.* 69, 478 (1957)
- (82) G. Brauer, "Handbuch der präparativen anorganischen Chemie", F. Enke-Verlag, Stuttgart 1960
- (83) L.M. Dennis und F.E. Hance, *Z.anorg.allg.Chem.* 122, 265 (1922)
- (84) C.A. Brown und A.W. Laubengayer, *J.Am.Chem.Soc.* 77, 3699 (1965)
- (85) C.E. Frahme, *Diss.Abstr.* 28, 885-B (1968)
- (86) K. Niedenzu und J.W. Dawson, *Inorg.Synth.* 10, 139 (1967)
- (87) W. Dietze, M. Miller und E. Amberger, *Electron Technology* 3, 73 (1970)
- (88) E. Amberger und K. Ploog, *J. Less-Common Metals* 23, 21 (1971)
- (89) F.J. Schiavone, U.S. 3531678, zit. nach CA 73, 135261 P (1970)

- (90) L.F. Holmstedt und D.T. Haworth, J.Am.Chem.Soc. 82, 89 (1960)
- (91) E.M. Fedneva und I.V. Kryukova, Russ.J.Inorg.Chem. 10 (9) 1151 (1965)
- (92) H.B. Palmer, Carbon 1, 55 (1963)
- (93) L. Pauling, in: Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim 1962
- (94) V. Schomaker und D.P. Stevenson, J.Am.Chem.Soc. 63, 37 (1941)
- (95) Versch. Autoren in: Gmelin, Handbuch der anorg.Chemie 3, 622-818 (1943)
- (96) St. v. Naray-Szabo und C.W. Tobias, J.Am.Chem.Soc. 71, 1882 (1948)
- (97) R. Jacques, Brevet d'invention Nr. 1.322.320 (1963)
- (98) J. Kaiser, Dissertation München 1970
- (99) I. Hinz und H. Wirth, in: Boron - Preparation, Properties and Applications, Ed. G.K. Gaule, Plenum Press, New York 1965, S. 9 ff.
- (100) R.S. Wagner und C.W. Ellis, Appl.Phys.Letters 4, 89 (1964)
- (101) Z. Olempska, A. Badzian, K. Pietrzak und T. Niemyski, J. Less-Common Metals 11, 351 (1966)
- (102) R.E. Vogel und C.P. Kempter, Acta Cryst. 14, 1130 (1961)
- (103) K.H. Kossobutzki und G. Will, private Mitteilung
- (104) K. Ploog, H. Schmidt, E. Amberger, G. Will und K.H. Kossobutzki, Acta Cryst., in Vorbereitung
- (105) K. Ploog, priv. Mitteilung
- (106) K. Polborn, priv. Mitteilung
- (107) J.H. Murib, D. Horvitz und C.A. Bonecutter, Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Develop. 4 (4), 273 (1965), zit. nach CA 64, 2999e (1966)
- (108) H.E. Carlton, J.H. Oxley, E.H. Hall und J.M. Blocher Jr., 2. Int.Conf. on Chem. Vapor dep., 209 ff. (1970)
- (109) S.V. Syavtsillo, A.M. Nikol'skaya und T.E. Mashko, Zavodsk. Lab. 29 (7), 806 (1963), zit. nach CA 59, 10757a (1963)
- (110) R. Mattes, L. Marosi und H. Neidhard, J. Less-Common Metals, 20, 223 (1970)
- (111) S.M. Richards und J.S. Kasper, Amer.Cryst.Assoc.Meeting, Gatlinburg, Tenn. (1965)

Lebenslauf

Am 1. Juni 1942 wurde ich als Sohn des Ingenieurs Hans Schmidt und seiner Ehefrau Anni (†), geb. Kellner in Murnau/Oberbayern geboren. Nach vierjährigem Besuch der Volksschule trat ich 1952 in die Realschule Murnau ein. 1958 erfolgte mein Eintritt in die Oberrealschule Garmisch-Partenkirchen, wo ich im Jahre 1961 mein Reifezeugnis erhielt.

Im Wintersemester 1961/62 begann ich an der Ludwig-Maximilians-Universität das Studium der Chemie und legte im Februar 1968 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ab. Daran anschließend begann ich bei Herrn Prof. Dr. E. Amberger meine Arbeiten und beendete meine Diplomarbeit im September 1968. Seit Oktober 1968 war ich mit der Durchführung der vorliegenden Dissertation beschäftigt.

